I.P. BASAROW

THERMODYNAMIK



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

I. P. BASAROW

THERMODYNAMIK



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

I. P. BASAROW

Thermodynamik

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK

Herausgegeben von Otto Lucke und Robert Rompe

BAND 34

THERMODYNAMIK

von

I. P. BASAROW



VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

BERLIN 1964

И. П. Базаров
Термодинамика
Государственное издательство физико-математической литературы
Москва 1961

Ins Deutsche übertragen von Dipl.-Phys. Jürgen Burmeister
Wissenschaftliche Bearbeitung: Dr. Rolf Enderlein

Verantwortlicher Verlagslektor: Ralf Sube

ES 18 B 4

Printed in the German Democratic Republic
Lizenz-Nr. 206 • 435/51/64
Schutzumschlag: Hartwig Hoeftmann
Gesamtherstellung: Druckerei Fortschritt Erfurt

Vorwort zur sowjetischen Ausgabe

Das vorliegende Buch bildet den ersten Teil der Vorlesung über „Thermodynamik und statistische Physik", wie sie zur Zeit an den physikalischen und physikalisch-mathematischen Fakultäten der Universitäten gelesen wird. Im Vergleich zu den üblichen Darstellungen der Thermodynamik zeichnet es sich durch folgende Besonderheiten aus:

1. Die Stellung der Thermodynamik innerhalb der Physik wird ausführlich diskutiert, so daß sowohl ihre Grenzen als auch ihre organische Beziehung zur statistischen Physik deutlich aufgezeigt werden können.
2. Der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wird unter Berücksichtigung der Existenz negativer absoluter Temperaturen analysiert.
3. Die Methoden der Thermodynamik werden ausführlich behandelt und diskutiert.
4. Die Theorie der kritischen Erscheinungen nach GIBBS wird dargelegt, und die Beziehungen zwischen diesen Erscheinungen und den Phasenübergängen zweiter Art werden klargestellt.
5. Es wird die Thermodynamik der Systeme mit negativen absoluten Temperaturen behandelt.
6. Die Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse sind angeführt.
7. Das vorliegende Buch enthält zahlreiche Aufgaben, die sich organisch in die Vorlesung einfügen. Eine Reihe der Aufgaben ist Fragen gewidmet, die zum Teil über den Rahmen des Buches hinausführen und nicht immer in der Vorlesung behandelt werden. Ihre Lösung ist deshalb möglichst ausführlich wiedergegeben.

Der Autor dankt auch an dieser Stelle Akademiemitglied Prof. Dr. N. N. BOGOLJUBOW und Prof. Dr. A. A. WLASSOW für wertvolle Hinweise über verschiedene Fragen der Thermodynamik und statistischen Physik sowie den Mitgliedern des methodologischen Seminars der physikalischen Fakultät der Staatlichen Universität Moskau für die Diskussion der methodologischen Fragen in diesem Buch.

Staatliche Universität Moskau
Physikalische Fakultät
Lehrstuhl für Statistische Physik

I. P. BASAROW

Vorwort des Autors zur deutschen Ausgabe

In der deutschen Ausgabe des Buches werden eine Reihe von Änderungen und Ergänzungen vorgenommen. Das Kapitel über den 3. Hauptsatz der Thermodynamik wurde neu geschrieben (es steht jetzt hinter dem Kapitel über den 2. Hauptsatz), einige Aufgaben wurden fortgelassen und einige hinzugefügt, und an verschiedenen Stellen des Buches wurde die Darstellung verbessert.

I. P. Basarow

Moskau, September 1963

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Die Vorlesungen über experimentelle und theoretische Physik werden gewöhnlich so aufgebaut, daß man Schritt für Schritt zum Studium immer komplizierterer Bewegungsformen der Materie übergeht.

Gegenstand der Mechanik ist die Untersuchung der relativen Verschiebung von Körpern im Raum, die die einfachste Bewegungsform der Materie darstellt. Thermodynamik und Statistik betrachten Erscheinungen, die durch die Gesamtwirkung sehr vieler sich kontinuierlich bewegender Moleküle oder anderer Teilchen unserer Umgebung hervorgerufen werden. Da die Zahl dieser Teilchen sehr groß ist, besitzt ihre ungeordnete Bewegung neue Eigenschaften — ein Beispiel für den dialektischen Umschlag von Quantität in Qualität. Bei zunehmender Zahl der sich mechanisch bewegenden Teilchen entsteht eine qualitativ neue Bewegungsform, die Wärmebewegung.[1])

Gegenstand der Thermodynamik und Statistik ist die Untersuchung der Wärmebewegung und ihrer Gesetze; es werden jedoch nicht nur thermische, sondern auch elektrische, magnetische und andere Vorgänge betrachtet, natürlich stets unter dem Gesichtspunkt der Wärmebewegung. Der Hauptinhalt von Thermodynamik und Statistik besteht in der Untersuchung der Wärmebewegung in Systemen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden oder dem Gleichgewichtszustand zustreben.[2]) Thermodynamik und Statistik haben also den gleichen Gegenstand, unterscheiden sich aber wesentlich durch ihre Methoden.

Während die thermodynamischen Untersuchungen der allgemeinen Eigenschaften von Gleichgewichtssystemen auf drei Grundgesetzen, den Hauptsätzen der Thermodynamik, sowie einer ganzen Reihe weiterer empirischer Ergebnisse beruhen und nicht von bestimmten Vorstellungen über die molekulare Struktur der Materie ausgehen, arbeitet die Statistik von Anfang an mit bestimmten Annahmen über den molekularen Bau physikalischer Systeme, wobei weitgehend mathematische Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung Anwendung finden.

Die thermodynamische Untersuchung der Eigenschaften physikalischer Systeme führt zwar zu wertvollen Erkenntnissen, kann aber nicht erschöpfend sein, weil die Thermodynamik eine phänomenologische Theorie ist, die das molekularkinetische Wesen der untersuchten Gesetze nicht berücksichtigt, und weil es daher nicht möglich ist, die Natur der betrachteten Erscheinungen zu verstehen. Deshalb steht der Thermodynamik die molekularkinetische Theorie der Eigenschaften physikalischer Systeme zur Seite. Alle Wissenschaftler, deren Namen mit der Entwicklung

---

[1]) „Bewegung ist nicht bloß Ortsveränderung, sie ist auf den übermechanischen Gebieten auch Qualitätsänderung. Die Entdeckung, daß Wärme eine Molekularbewegung ist, war epochemachend. Aber wenn ich von der Wärme weiter nichts zu sagen weiß, als daß sie eine gewisse Ortsveränderung der Moleküle ist, so schweige ich am besten still“ [1]. Diese Äußerung von ENGELS deutet bereits darauf hin, daß die Wärmebewegung als (gegenüber der Ortsveränderung) qualitativ neue Bewegungsform nicht auf die mechanische Bewegung der einzelnen Teilchen zurückgeführt werden kann.

[2]) Näheres über das thermodynamische Gleichgewicht findet man im Abschn. 1.1.

der Thermodynamik verbunden sind, widmeten der molekularkinetischen Begründung der thermodynamischen Ergebnisse große Aufmerksamkeit.

Das thermodynamische Studium der Gesetze einer großen Anzahl sich bewegender und miteinander wechselwirkender Teilchen, die man als statistische Gesetze bezeichnet, ist als eine erste, wesentliche Etappe anzusehen; allseitige und erschöpfende Untersuchungen erfordern aber die Anwendung statistischer Methoden.

Die Thermodynamik geht jedoch nicht in der Statistik auf. Obwohl die Eigenschaften physikalischer Systeme letzthin durch die Molekularbewegung in ihnen bestimmt werden, gestattet es die Thermodynamik, viele Gesetzmäßigkeiten zu finden, ohne daß die molekulare Struktur der Materie genau bekannt ist. Die thermodynamischen Methoden sind für die Lösung vieler praktisch wichtiger Probleme ausreichend. Die Thermodynamik ist also einerseits nur begrenzt anwendbar, besitzt aber andererseits gegenüber den molekularkinetischen Theorien bestimmte Vorzüge.

Gründe, eine scharfe Grenze zwischen Thermodynamik und Statistik zu ziehen, liegen zur Zeit nicht vor. Es ist jedoch vorteilhaft, die Thermodynamik unter Berücksichtigung der erforderlichen qualitativen molekularkinetischen Vorstellungen wegen ihrer Vorzüge und spezifischen Methoden zunächst als besonderes Gebiet darzustellen.

Gegenüber der Statistik besitzt die Thermodynamik den Vorzug, daß die experimentell beobachteten Gesetzmäßigkeiten ziemlich einfach mit Hilfe der Hauptsätze erklärt werden können und fundamentale Schlußfolgerungen zulassen. So wurde der Nernstsche Wärmesatz gefunden, die Entartung der Gase bei tiefen Temperaturen vorausgesagt, die Theorie der Phasenumwandlungen zweiter Art entwickelt usw. Zur Zeit wird die thermodynamische Theorie der kinetischen Erscheinungen (Thermodynamik der irreversiblen Prozesse) erfolgreich bearbeitet. Die statistische Theorie makroskopischer Prozesse steht in dieser Hinsicht hinter der Thermodynamik zurück. Man sieht, daß die Abtrennung und relativ selbständige Behandlung der Thermodynamik nicht nur aus didaktischen Gründen nahegelegt wird.

Historisch gesehen ging die Thermodynamik aus den Anforderungen der Wärmetechnik hervor.[1]) Die Erfindung der Dampfmaschine stellte die Wissenschaft Anfang des 19. Jahrhunderts vor die Aufgabe, die Arbeitsweise von Wärmekraftmaschinen theoretisch zu untersuchen, um ihren Wirkungsgrad erhöhen zu können. Eine solche Untersuchung erfolgte erstmalig 1824 in einer Abhandlung des französischen Physikers und Ingenieurs S. Carnot, in der Theoreme über den bestmöglichen Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen aufgestellt wurden. Mit Hilfe dieser Theoreme konnte in der Folgezeit eines der wichtigsten thermodynamischen Gesetze, der zweite Hauptsatz, formuliert werden. Etwas später, in den 40er Jahren des 19. Jahrhunderts, fanden Mayer, Joule und Helmholtz das Wärmeäquivalent der mechanischen Arbeit. Auf Grund dieses Begriffs wurde der Satz von

[1]) Thermodynamik bedeutet wörtlich nicht die Lehre von der Bewegung der Wärme, sondern die Wissenschaft von den „bewegenden Kräften", die bei thermischen Prozessen entstehen. Die erste Abhandlung über Thermodynamik hieß „Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance" („Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und über Maschinen, die diese Kraft entwickeln können") [2]. Dabei wird mit dem Terminus „bewegende Kraft" die Nutzarbeit bezeichnet, die die Maschine auf Grund von Wärme entwickeln kann.

der Erhaltung und Umwandlung der Energie entdeckt, der als erster Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet wird.

Von den Arbeiten CARNOTS und dem Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie ausgehend, trat die Thermodynamik in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts zuerst in den Arbeiten von CLAUSIUS und THOMSON-KELVIN als ausgearbeitetes wissenschaftliches System in Erscheinung. In diesen Arbeiten wurden moderne Formulierungen des zweiten Hauptsatzes gegeben und die wichtigen Begriffe Entropie und absolute Temperatur eingeführt. Im 19. Jahrhundert wurde vorwiegend die Methode der Kreisprozesse benutzt.

Für die Weiterentwicklung der Thermodynamik von außerordentlicher Bedeutung waren die Ende des 19. Jahrhunderts publizierten Arbeiten von GIBBS. Er fand eine neue thermodynamische Methode (Methode der thermodynamischen Potentiale), gab allgemeine Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht an und entwickelte die Theorie der Phasen und der Kapillarität.

Die Thermodynamik des 20. Jahrhunderts geht weit über die ursprünglichen Anforderungen der Wärmetechnik hinaus. Ihr Gegenstand ist, wie bereits erwähnt, die Untersuchung der Wärmebewegung in Gleichgewichtssystemen und in Systemen, die dem Gleichgewichtszustand zustreben.

Die Thermodynamik ist eine deduktive Theorie. Ihr Inhalt kann im wesentlichen aus drei Grundgesetzen, den Hauptsätzen der Thermodynamik, abgeleitet werden, wobei zusätzlich eine Reihe empirischer Tatsachen benutzt wird. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist ein Ausdruck für die quantitative Seite des Satzes von der Erhaltung und Umwandlung der Energie.

Obwohl der Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie (wie auch der Begriff der Energie als Maß der Bewegung selbst) nur auf physikalische Bewegungsformen der Materie (s. Abschn. 1.4.) und nicht auf höhere (die biologische oder gesellschaftliche) anwendbar ist, besitzt er allgemeine Bedeutung. Das folgt aus der Allgemeinheit der physikalischen Bewegung: Jede höhere Bewegungsform der Materie enthält die physikalische Bewegung, reduziert sich aber nicht auf sie. Während bei der Umwandlung einer physikalischen Bewegungsform in eine andere die erste (teilweise oder vollständig) vernichtet wird und die zweite quantitativ zunimmt (Umwandlung mechanischer Bewegung in thermische, elektromagnetische usw. und umgekehrt), verschwinden bei der Entstehung einer neuen, höheren Bewegungsform der Materie die verschiedenen sie erzeugenden physikalischen Bewegungsformen nicht, sondern existieren als „ihre höhere Einheit“ [3]. Eine Zerstörung dieser Einheit führt zum Verschwinden der höheren Bewegungsform und zur Freisetzung der verschiedenen sie erzeugenden physikalischen Bewegungsformen als selbständige Bewegungen.

Der Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie kann also unmittelbar nur den physikalischen Bewegungsformen der Materie zugeordnet werden. Er besagt, daß nur diese Formen der materiellen Bewegung ineinander umwandelbar und in ihrer Gesamtheit unzerstörbar sind. Gleichzeitig drückt er aber die Unzerstörbarkeit und Unerschaffbarkeit der Bewegung überhaupt aus und ist folglich untrennbar mit der dialektisch-materialistischen Weltanschauung verbunden, die das Primat der Materie mit ihren unveräußerlichen Attributen anerkennt.[1])

[1]) „Nun hat die moderne Naturwissenschaft den Satz von der Unzerstörbarkeit der Bewegung von der Philosophie adoptieren müssen; ohne ihn kann sie nicht mehr bestehn“ [4].

Vom Standpunkt dieser Weltanschauung können wir die Möglichkeit der Existenz von Vorgängen (sowohl im Maßstab unseres Planeten als auch des Kosmos), bei denen der Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie verletzt wird, kategorisch verneinen. Die Annahme, daß solche Vorgänge existieren können, würde bedeuten, daß man dem Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie keine größere Bedeutung beimißt als jedem anderen Gesetz (wie z. B. dem Boyle-Mariotteschen Gesetz $p\ V = \text{const}$, das auch in der Form $\lg p + \lg V = \text{const}$ als Erhaltungssatz einer Summe ausgedrückt werden kann und nur für verdünnte, dagegen nicht für dichte Gase gilt).

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist ein Satz über die Entropie. Aus ihm folgt z. B., daß keine Prozesse existieren, deren einziges Ergebnis die Umwandlung von Wärme in Arbeit, der spontane Wärmeübergang vom wärmeren zum kälteren Körper usw. wäre.

Wie der erste liegt auch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in verschiedenen Formulierungen vor, die meist einander äquivalent sind und den Inhalt des zweiten Hauptsatzes erschöpfend ausdrücken. In den einzelnen Formulierungen der Hauptsätze kommen verschiedene konkrete Erscheinungen zum Ausdruck. Jede Formulierung bezieht sich auf ein bestimmtes, mehr oder weniger allgemeines physikalisches Geschehen.

Ausgehend von den drei Hauptsätzen, untersucht die Thermodynamik die Eigenschaften realer Systeme mit großen Teilchenzahlen. Sie ist nur auf Systeme anwendbar, deren Abmessungen eine bestimmte untere Grenze nicht überschreiten. Ebensowenig gilt die Thermodynamik für Systeme mit unendlichen Abmessungen wie das Universum oder einen unendlichen Teil desselben. Die Postulate der Thermodynamik beziehen sich auf endliche Systeme mit sehr großen Teilchenzahlen und endliche Zeitintervalle.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts fand man auf Grund umfangreicher Untersuchungen über die Eigenschaften von Körpern bei Temperaturen, die in der Nähe des absoluten Nullpunkts liegen, eine neues Naturgesetz, das als dritter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet wird. Danach verlaufen isotherme Gleichgewichtsprozesse bei Temperaturen, die gegen den absoluten Nullpunkt streben, ohne Entropieänderung. Große Bedeutung besitzt der dritte Hauptsatz der Thermodynamik besonders für die Bestimmung der Entropiekonstanten sowie der chemischen Konstanten.

Die russischen Wissenschaftler leisteten einen großen Beitrag zur Entwicklung der Thermodynamik. Ende des 19. Jahrhunderts gab N. N. Schiller, Professor an der Universität Kiew, eine neue Formulierung des zweiten Hauptsatzes, die 1909 durch den deutschen Mathematiker Caratheodory weiterentwickelt wurde. T. A. Afanasjewa-Ehrenfest, die die Arbeiten von Schiller und Caratheodory kritisch analysierte, zeigte 1928, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik aus zwei unabhängigen Annahmen besteht, die Verallgemeinerungen empirischer Gegebenheiten sind. Sie betreffen einerseits Gleichgewichtszustände und andererseits bestimmte Zustandsänderungen.

Besonders wichtig sind die Untersuchungen der russischen Wissenschaftler über die kritischen Erscheinungen. Bereits Mendelejew führte den Begriff der kritischen Temperatur ein. Er stellte fest, daß die Oberflächenspannung bei Annäherung an eine bestimmte Temperatur gegen Null strebt, so daß der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwindet.

Diese Temperatur bezeichnete er als die des „absoluten Siedens“. In der Folgezeit befaßten sich A. G. Stoletow, M. P. Awenarius u. a. mit dem Studium der kritischen Erscheinungen. Die russischen Gelehrten W. A. Michelson und B. B. Golizyn trugen wesentlich zur Entwicklung der thermodynamischen Strahlungstheorie bei. Golizyn prägte den Begriff der Strahlungstemperatur, der in die Wissenschaft einging und bis heute gültig ist. Anwendungen der Thermodynamik auf die physikalische Chemie behandelten D. P. Konowalow, N. S. Kurnakow u. a.

Einen wesentlichen Beitrag zur Weiterentwicklung der Thermodynamik und Statistik leisteten auch die Arbeiten von N. N. Bogoljubow über die Theorie realer Gase, die kinetischen Gleichungen sowie die Theorie der Supraflüssigkeit und Supraleitfähigkeit, von A. A. Wlassow über Systeme aus Teilchen mit Wechselwirkungskräften großer Reichweite, von L. D. Landau zur Theorie der Supraflüssigkeit, von M. A. Leontowitsch über die thermodynamischen Funktionen der Nichtgleichgewichtszustände u. a. m.

Der Stoff des vorliegenden Buches ist nach folgenden Gesichtspunkten geordnet. Zunächst diskutieren wir die Postulate der Thermodynamik sowie den Inhalt und die wesentlichen Folgerungen der Hauptsätze. Danach behandeln wir die thermodynamischen Methoden und mit ihrer Hilfe die wichtigsten Eigenschaften von Systemen im Gleichgewichtszustand bzw. bei verschiedenen Prozessen. Das letzte Kapitel enthält die Grundlagen der Theorie irreversibler Prozesse.

1. Grundbegriffe und Postulate der Thermodynamik

In der Thermodynamik werden die Gesetze der Wärmebewegung in Systemen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden oder diesem zustreben, sowie ihre Verallgemeinerung auf nicht im Gleichgewicht befindliche Systeme untersucht.[1]

Bevor wir die Eigenschaften von Systemen studieren, wollen wir den Inhalt der thermodynamischen Grundbegriffe (Gleichgewicht, Prozeß, Wärme, Arbeit usw.) und die Postulate der Thermodynamik diskutieren. Das wird uns in die Lage setzen, Bedeutung und Gültigkeitsbereich der Thermodynamik abzuschätzen.

1.1. Thermodynamische Systeme und Parameter. Thermodynamisches Gleichgewicht vom molekularen Standpunkt

Jedes materielle Objekt, jeder Körper, der aus einer großen Zahl von Teilchen besteht, wird als makroskopisches System bezeichnet. Die Abmessungen makroskopischer Systeme sind immer groß gegen die der Atome und Moleküle.

Alle makroskopischen Kennzeichen, die ein System und sein Verhältnis zur Umgebung charakterisieren, nennt man makroskopische Parameter. Dazu gehören z. B. Dichte, Volumen, Elastizität, Konzentration, Polarisation, Magnetisierung. Man unterscheidet äußere und innere makroskopische Parameter.

Größen, die durch die Anordnung der nicht zum betrachteten System gehörenden äußeren Körper bestimmt werden, heißen *äußere Parameter* a_i $(i = 1, 2, \ldots)$. Das Volumen eines Systems ist beispielsweise ein äußerer Parameter, weil es durch die Anordnung der äußeren Körper bestimmt wird. Die Feldstärke eines Kraftfeldes, die von der Anordnung der nicht zum betrachteten System gehörenden Quellen des Feldes (Ladungen und Ströme) abhängt, ist ebenfalls ein äußerer Parameter.

Die äußeren Parameter sind also Funktionen der Koordinaten der äußeren Körper.

Im Gegensatz dazu werden die *inneren Parameter* b_j $(j = 1, 2, \ldots)$ durch die Bewegungen und die räumliche Verteilung der zum System gehörenden Teilchen bestimmt. Dichte, Druck, Energie, Polarisation, Magnetisierung usw. sind innere Parameter, da ihre Größe mit der Bewegung und räumlichen Verteilung der Teilchen und ihrer Ladungen zusammenhängt.

Da die Anordnung der zum System gehörenden Teilchen (Atome und Moleküle) von derjenigen der äußeren Körper abhängt, werden die inneren Parameter sowohl durch die räumliche Verteilung und die Bewegung der Teilchen im System als auch durch die äußeren Parameter bestimmt.

Die Gesamtheit der unabhängigen makroskopischen Parameter eines Systems definiert seinen *Zustand*. Größen, die nicht von der Vorgeschichte des Systems abhängen, sondern in einem vorgegebenen Zeitpunkt vollständig durch seinen

[1] Das letztere bezieht sich auf die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (siehe Kap. 11).

Zustand (d. h. die Gesamtheit der unabhängigen Parameter) bestimmt werden, bezeichnet man als *Zustandsfunktionen.*

Man nennt einen Zustand *stationär,* wenn sich die Parameter des Systems zeitlich nicht ändern.

Sind nicht nur alle Parameter zeitlich konstant, sondern außerdem auch keinerlei durch äußere Quellen hervorgerufene stationäre Ströme vorhanden, so spricht man von einem *Gleichgewichtszustand* (*Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts*).

In der Thermodynamik werden hauptsächlich die Eigenschaften physikalischer Systeme in Gleichgewichtszuständen untersucht. Als thermodynamische Systeme gelten daher gewöhnlich nicht alle makroskopischen Systeme, sondern nur diejenigen unter ihnen, die sich im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts befinden. Dementsprechend nennt man Parameter, die ein System im Gleichgewicht charakterisieren, auch *thermodynamische Parameter.*

Wir untersuchen nun die Frage, welche Bedeutung die inneren thermodynamischen Parameter vom molekularen Standpunkt aus für das Gleichgewicht besitzen.

Als einfaches Beispiel für einen inneren Parameter wählen wir die Dichte eines Gases. Das betrachtete Gas, das sich zu Anfang möglicherweise nicht im Gleichgewicht befand, wird im Laufe der Zeit in den Gleichgewichtszustand übergehen, und seine Dichte $\varrho = mn$ (m ist die Molekülmasse, n die Zahl der Moleküle/cm³) wird einen makroskopisch konstanten Gleichgewichtswert ϱ_0 annehmen (Abb. 1).[1]

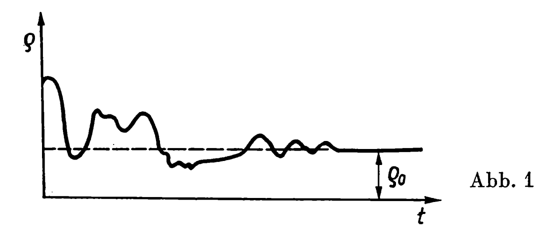


Abb. 1

Die Größe ϱ_0 kann als Mittelwert $\bar{\varrho}$ über ein großes Zeitintervall definiert werden:

$$\varrho_0 \equiv \bar{\varrho} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \varrho(t)\, dt.$$

Allgemein ist der Gleichgewichtswert eines beliebigen inneren Parameters gleich dem Mittelwert der dem Parameter entsprechenden Funktion von Koordinaten und Geschwindigkeiten über ein großes Zeitintervall.

Die Gleichgewichtswerte der inneren Parameter können mit Hilfe der Statistik, die von einem bestimmten Modell für den Bau der Materie ausgeht, berechnet werden. Man kann sie jedoch in vielen Fällen auch experimentell bestimmen. Es ist also möglich, die Gesetzmäßigkeiten von Gleichgewichtssystemen auch ohne die Anwendung statistischer Methoden zu finden. Diese erste Etappe in der Theorie der Gleichgewichtszustände ist gerade die Thermodynamik.

Wie wir im folgenden sehen, werden Gleichgewichtssysteme sowohl durch bestimmte makroskopische Parameter (Dichte, Druck, Volumen, Magnetisierung usw.) als auch durch solche spezifisch thermodynamische Parameter wie Tempe-

[1]) Siehe dazu Abschn. 1.2.

ratur und Entropie charakterisiert, die bei fehlendem Gleichgewicht für das Gesamtsystem bedeutungslos sind.

Thermodynamische Parameter, die nicht von der Teilchenzahl oder Masse des Systems abhängen, nennt man *intensive Parameter* (z. B. Druck, Temperatur) und solche, die der Teilchenzahl oder Masse des Systems proportional sind, *additive* oder *extensive Parameter* (z. B. Volumen, Energie, Entropie).

Bestimmte Vorstellungen über das thermodynamische Gleichgewicht endlicher Systeme, die auf makroskopischen Experimenten beruhen, werden als Postulate in die Thermodynamik übernommen. Sie bilden die Grundlage für die Untersuchung der Eigenschaften von Gleichgewichtssystemen mit Hilfe der Hauptsätze der Thermodynamik.

1.2. Postulate der Thermodynamik und ihre Diskussion

Ein System, das mit seiner Umgebung keine Energie austauscht, heißt *abgeschlossen.*

Die Thermodynamik postuliert, daß ein abgeschlossenes System im Laufe der Zeit stets in den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts übergeht und diesen Zustand niemals spontan verläßt (*erstes Postulat der Thermodynamik*).

Man kann dieses Postulat als „allgemeinen Hauptsatz der Thermodynamik" bezeichnen, weil es wie der erste und zweite Hauptsatz zur Folge hat, daß Gleichgewichtssysteme eine ganze Reihe von Zustandsfunktionen besitzen.

Vom Standpunkt der Statistik, die die Teilchenbewegung explizit berücksichtigt, bedeutet es, daß ein abgeschlossenes makroskopisches System einen eindeutig definierten Zustand besitzt, in dem die Teilchen am häufigsten angetroffen werden (wahrscheinlichster Zustand). Ein abgeschlossenes System geht im Laufe der Zeit in den wahrscheinlichsten Zustand über. Das Postulat, nach dem ein abgeschlossenes System spontan in den Gleichgewichtszustand übergeht und unbegrenzt lange in ihm verweilt, stellt also kein absolutes Naturgesetz dar, sondern beschreibt nur das wahrscheinlichste Verhalten des Systems. Die unaufhörliche Bewegung der Teilchen im System hat spontane Abweichungen vom Gleichgewichtszustand zur Folge (Fluktuationen).

Das erste Postulat der Thermodynamik schließt also die thermodynamische Betrachtung aller Systeme, die sich entweder lange Zeit nicht im Gleichgewicht befinden oder für die ein Gleichgewichtszustand überhaupt unmöglich ist, sowie aller Erscheinungen aus, die mit spontanen Abweichungen vom Gleichgewichtszustand zusammenhängen.

Der „allgemeine Hauptsatz der Thermodynamik" kann wie folgt gerechtfertigt werden. Wie die Statistik zeigt, sind die relativen spontanen Abweichungen vom Gleichgewichtszustand um so geringer, je größer die Teilchenzahl des Systems ist. Da ein thermodynamisches System aus sehr vielen Teilchen bestehen muß ($N \gg 1$), können Fluktuationen in der Thermodynamik völlig vernachlässigt werden.

Erscheinungen, bei denen Fluktuationen wichtig sind, lassen sich wegen des ersten Postulats nicht thermodynamisch, sondern nur mit Hilfe der Statistik behandeln. In solchen Fällen stimmen die Folgerungen der Thermodynamik und der Statistik nicht miteinander überein. Das ist ein Ausdruck für die Begrenztheit und Relativität des ersten Postulats der Thermodynamik. Diese Diskussion zeigt, daß Thermodynamik und Statistik einander nicht ausschließen, sondern ergänzen.

Das erste Postulat steht andererseits der Anwendung der Thermodynamik auf unendliche Systeme (das Universum oder einen unendlichen Teil desselben) entgegen, da alle Zustände eines Systems mit unendlicher Teilchenzahl ($N \to \infty$) gleichwahrscheinlich sind und daher kein Gleichgewichtszustand (als wahrscheinlichster Zustand) existiert, in den das System im Laufe der Zeit übergehen könnte.[1]

Das zweite Postulat der Thermodynamik hängt mit einer anderen Eigenschaft des thermodynamischen Gleichgewichts zusammen. Zwischen zwei Gleichgewichtssystemen A und B bestehe Gleichgewicht. Befindet sich nun A außerdem mit einem dritten Gleichgewichtssystem C im Gleichgewicht, so lehrt die Erfahrung, daß auch zwischen B und C Gleichgewicht besteht (Transitivität des thermodynamischen Gleichgewichts). Bringen wir zwei Systeme, die sich nicht miteinander im Gleichgewicht befinden, in Wärmekontakt [2], so streben sie unabhängig davon, ob ihre äußeren Parameter gleiche oder verschiedene Werte besitzen, einem gemeinsamen Gleichgewichtszustand zu.

Daraus geht hervor, daß der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts außer durch die äußeren Parameter a_i des Systems durch eine Größe t, die seinen inneren Zustand charakterisiert, bestimmt wird. Die t-Werte verschiedener in Wärmekontakt stehender Gleichgewichtssysteme gleichen sich infolge des Energieaustausches aus und bleiben sowohl bei Fortdauer als auch nach Aufhebung des Wärmekontakts für alle Systeme gleich.[3]

Die Transitivität von Gleichgewichtszuständen gestattet es, die t-Werte zweier verschiedener Systeme durch Benutzung eines dritten Körpers zu vergleichen, ohne sie untereinander in unmittelbaren Wärmekontakt zu bringen. Die Größe t, die den inneren Bewegungszustand eines Gleichgewichtssystems angibt, für alle Teilsysteme eines zusammengesetzten Gleichgewichtssystems unabhängig von ihren Teilchenzahlen gleich ist und durch die äußeren Parameter und Energien der Teilsysteme bestimmt wird, nennt man *Temperatur*. Sie ist ein intensiver Parameter und in diesem Sinne ein Maß für die Intensität der Wärmebewegung.

Die Annahme über die Existenz der Temperatur als Zustandsfunktion eines Gleichgewichtssystems stellt das zweite Postulat der Thermodynamik dar. Man bezeichnet es mitunter als „nullten Hauptsatz der Thermodynamik", weil es ähnlich wie der erste und zweite Hauptsatz die Existenz einer bestimmten Zustandsfunktion feststellt.

Die Temperatur ist also ein Parameter des thermodynamischen Gleichgewichts, da sie nur für Gleichgewichtssysteme existiert; darüber hinaus kommen nur diejenigen Gleichgewichtssysteme in Betracht, deren (makroskopische) Teile nicht miteinander in Wechselwirkung stehen, so daß die Energie des Systems gleich der Summe der Energien seiner Teilsysteme ist.[4]

Der Temperaturbegriff ist für ein System, das sich nahezu im Gleichgewicht befindet, eine Näherung und für Nichtgleichgewichtssysteme sinnlos.

---

[1]) Siehe Abschn. 3.10. und Aufgabe 63.

[2]) Man sagt, daß sich zwei Körper im Wärmekontakt befinden, wenn sie (durch Wärmeleitung oder Strahlung) Wärme austauschen können, ohne sich materiell zu durchdringen.

[3]) Die Energien verschiedener Systeme sind dabei im allgemeinen verschieden. Das folgt daraus, daß die Gleichgewichtszustände der Systeme $A + B$, $A + C$, $B + C$ und $A + B + C$ identisch sind.

[4]) Das folgt daraus, daß sich die Zustände der Teilsysteme — wie wir bereits bemerkten — bei Aufhebung und Wiederherstellung des Wärmekontakts zwischen ihnen nicht ändern.

Man kann das Postulat über die Existenz der Temperatur auch folgendermaßen formulieren. Im Abschn. 1.1. stellten wir fest, daß die inneren Parameter eines Systems durch die Verteilung und Bewegung seiner Moleküle sowie durch die Werte der äußeren Parameter bestimmt werden, wobei man in der Thermodynamik einen Zustand nicht durch die Funktionen der Koordinaten und Impulse der Moleküle, sondern durch die Mittelwerte dieser Funktionen über genügend große Zeiten charakterisiert. Das Postulat über die Existenz der Temperatur bedeutet, daß der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts durch die Gesamtheit der äußeren Parameter und die Temperatur bestimmt wird.[1])

Folglich erweisen sich die inneren Parameter, obgleich sie den Zustand eines Systems charakterisieren, als nicht unabhängig voneinander. Alle inneren Parameter eines Gleichgewichtssystems sind Funktionen der äußeren Parameter und der Temperatur (*zweites Postulat der Thermodynamik*).

Die Energie eines Systems ist ein innerer Parameter und folglich im Gleichgewichtszustand eine Funktion der äußeren Parameter und der Temperatur. Drückt man die Temperatur durch die Energie und die äußeren Parameter aus, so kann man das zweite Postulat der Thermodynamik auch folgendermaßen formulieren: Im Gleichgewicht sind alle inneren Parameter Funktionen der äußeren Parameter und der Energie.[2])

Um zwischen höheren und tieferen Temperaturen unterscheiden zu können, nimmt man zusätzlich an, daß die Temperatur eines Körpers wächst, wenn ihm bei konstanten äußeren Parametern Energie zugeführt wird (man könnte auch annehmen, daß die Temperatur dann sinkt), oder man legt fest (was der genannten Bedingung nicht widerspricht, sie aber nicht ersetzt)[3]), daß die Temperatur eines Körpers A größer als die eines Körpers B ist, wenn bei Wärmekontakt zwischen beiden Energie von A nach B übertragen wird (auch hier ist die entgegengesetzte Festlegung denkbar). Diese Präzisierung des Temperaturbegriffs gestattet es, die innere Energie eines Systems als monoton zunehmende Funktion der Temperatur zu wählen. Das ist möglich, weil sich die Energie eines Systems eindeutig auf seine

---

[1]) Da der Zustand eines thermodynamischen Systems durch die äußeren Parameter und die Temperatur bestimmt wird und der Temperaturbegriff (als Maß für die Intensität der Wärmebewegung) der Mechanik fremd ist, sind mechanische Systeme keine thermodynamischen (man kann mechanische Systeme formal als Spezialfälle thermodynamischer ansehen, nämlich als solche, in denen die Intensität der Wärmebewegung gleich Null ist). Daher ist es verständlich, daß gewisse Überlegungen der Thermodynamik nicht auf mechanische Systeme anwendbar sind. Davon werden hauptsächlich solche Schlußfolgerungen betroffen, die mit den spezifischen Eigenschaften der Wärmebewegung (Irreversibilität, Einseitigkeit natürlicher Prozesse usw.) zusammenhängen. Um Mißverständnisse bei thermodynamischen Begriffsbildungen von vornherein zu vermeiden, darf man mechanische Systeme nicht ohne weiteres als thermodynamische behandeln. Die Anwendbarkeit thermodynamischer Schlüsse auf mechanische Systeme ist in jedem Einzelfall erst durch besondere Betrachtungen zu rechtfertigen, da der Übergang von mechanischen zu thermodynamischen (statistischen) Systemen mit einem Qualitätsumschlag von einer Bewegungsform in eine andere verbunden ist.

[2]) Gleichgewichtssysteme, deren innere Parameter Funktionen der äußeren Parameter und der Energie sind, nennt man *ergodisch.* Die Thermodynamik betrachtet also ergodische Systeme.

[3]) Siehe dazu die Abschnitte 3.9. und 7.2.

Teilsysteme verteilt und die Energien der Teilsysteme bei einer Zunahme der Gesamtenergie ebenfalls wachsen (s. Aufgabe 1).

In der Praxis wird die Temperatur mit Hilfe einer Substanz und einer Skala gemessen. Als Thermometerparameter benutzt man gewöhnlich das Volumen der Substanz. Die übliche Celsius-Skala entsteht, wenn man die Differenz zwischen dem Volumen eines Körpers im Wärmegleichgewicht mit siedendem Wasser bei Atmosphärendruck und dem Volumen im Wärmegleichgewicht mit schmelzendem Eis bei demselben Druck in 100 gleiche Teile zerlegt. Ein Skalenteil entspricht dabei einem Grad Celsius; die Temperatur des schmelzenden Eises wird gleich 0 °C gesetzt.[1])

Unter der empirischen Temperatur eines Körpers verstehen wir ein experimentell bestimmtes Maß für die Abweichung seines Zustandes von dem des Wärmegleichgewichts mit schmelzendem Eis, das sich unter dem Druck von einer physikalischen Atmosphäre befindet.

Die von Thermometern mit verschiedenen Thermometersubstanzen angezeigten Werte stimmen im allgemeinen außer bei 0 °C und bei 100 °C nicht miteinander überein. Daher ist die angegebene Temperaturdefinition kein objektives Maß für die Intensität der Wärmebewegung. Diese Willkür wird zum Teil behoben, wenn hinreichend verdünnte (ideale) Gase als Thermometersubstanz benutzt werden, für die der thermische Ausdehnungskoeffizient α weder von der Temperatur noch von der Natur des betreffenden Gases abhängt. Die Skala eines solchen Gasthermometers wird ebenso wie die Celsius-Skala geeicht, wobei man jedoch den Temperaturnullpunkt gleich $-1/\alpha$ Grad Celsius setzt (Kelvin-Skala).

Wir bezeichnen die Temperatur, die mit Hilfe eines idealen Gases in der Kelvin-Skala gemessen wird, mit dem Buchstaben T. Offensichtlich gilt dann

$$T = \frac{1}{\alpha} + t,$$

wobei t die Temperatur in der Celsius-Skala ist. Die von allen anderen Thermometern angezeigten Werte werden auf die des Gasthermometers zurückgeführt.

Später zeigen wir, daß die Willkür der Temperaturdefinition durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik vollständig behoben wird. Er gestattet, eine absolute Temperaturskala einzuführen, die weder von der gewählten Substanz noch vom Thermometerparameter abhängt.

1.3. Quasistatische und nichtstatische Prozesse

Bisher haben wir die Eigenschaften eines Systems im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts betrachtet. Die Parameter des Systems waren also zeitlich konstant, und es fehlte jegliche makroskopische Bewegung in ihm.

---

[1]) Thermometer erfanden kurz nach 1600 unabhängig voneinander Galilei und der Holländer Drebbel von Alkmaar. Als Thermometerfixpunkte führten 1664 Hooke den Gefrierpunkt von Wasser und 1665 Huygens den Siedepunkt von Wasser ein. Celsius bezeichnete um 1740 den Schmelzpunkt von Eis mit 100 Grad und den Siedepunkt von Wasser mit 0 Grad; die von Celsius eingeführte 100-Grad-Skala war also anders gerichtet als die heute übliche.

Ändern sich einige Parameter mit der Zeit, so sagt man, im System finde ein Prozeß statt. Beispielsweise entspricht eine Volumenzunahme dem Prozeß der Ausdehnung und eine Änderung des äußeren Feldes dem Prozeß der Magnetisierung oder Polarisation. Wird ein System nach einer Störung des Gleichgewichtszustandes sich selbst überlassen, so kehrt es nach einer bestimmten Zeit in ihn zurück. Man bezeichnet diesen Prozeß als *Relaxation* und die Zeit, nach der die Störung auf den e-ten Teil abgeklungen ist, als *Relaxationszeit* τ.[1]

Man spricht von einem *Gleichgewichts-* oder *quasistatischen Prozeß*, wenn sich alle Parameter des Systems im physikalischen Sinne unendlich langsam ändern, d. h., wenn sich das System stets in Gleichgewichtszuständen befindet.[2] Die zeitliche Änderung eines Parameters a wird als unendlich langsam oder quasistatisch bezeichnet, wenn die Geschwindigkeit $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t$ klein gegen die mittlere Änderungsgeschwindigkeit des Parameters bei der Relaxation ist. Ändert sich der Parameter a bei der Relaxation um die Größe Δa und ist die Relaxationszeit gleich τ, so muß im Falle quasistatischer Prozesse

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} \ll \frac{\Delta a}{\tau} \tag{1.1}$$

gelten.

Ergibt sich dagegen

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t} \gtrapprox \frac{\Delta a}{\tau}, \tag{1.2}$$

so spricht man von einem *Nichtgleichgewichts-* oder *nichtstatischen Prozeß*.

Alle Vorstellungen über den Gleichgewichtsprozeß sind nur auf Grund des „allgemeinen Hauptsatzes der Thermodynamik" über die Stabilität des Gleichgewichts möglich. Die Richtung des Gleichgewichtsprozesses wird nämlich nur dann vollständig durch den Charakter der äußeren Einwirkungen bestimmt, wenn spontane Änderungen des thermodynamischen Zustandes ausgeschlossen sind.

---

[1]) Die Relaxationszeit ist für verschiedene Prozesse unterschiedlich. Sie liegt zwischen 10^{-16} s für die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes in einem Gas und mehreren Jahren für den Konzentrationsausgleich in festen Legierungen. Von Bedeutung für die Thermodynamik ist eine Relaxationszeit; die für die Einstellung der Gleichgewichtswerte aller Parameter eines Systems charakteristisch ist.

[2]) Der Hinweis, daß sich alle Parameter (sowohl intensive als auch extensive) bei quasistatischen Prozessen unendlich langsam ändern, macht die Einführung des für thermodynamische Untersuchungen nicht erforderlichen Begriffs der sogenannten Pseudogleichgewichtsprozesse (bei denen einige intensive Parameter künstlich um endliche Beträge geändert werden) überflüssig. Wie aus der angegebenen Definition folgt, verlaufen quasistatische Prozesse nicht nur unendlich langsam, sondern sie beginnen außerdem stets in einem Gleichgewichtszustand. In der Thermodynamik braucht man also nicht zu betonen, daß zwar jeder Gleichgewichtsprozeß ein quasistatischer, jedoch nicht jeder quasistatische (nur als unendlich langsam definierte) ein Gleichgewichtsprozeß ist. (Als Beispiel für einen Nichtgleichgewichts-, aber unendlich langsamen Prozeß nennt man gewöhnlich den Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern mit verschiedenen Temperaturen, der durch Einführung eines thermischen Widerstandes verzögert wird.) Die im Text angegebene Definition identifiziert einen Gleichgewichtsprozeß mit einem quasistatischen. Der verzögerte Wärmeaustausch ist kein Gleichgewichtsprozeß und folglich in unserem Sinne nicht quasistatisch (wenn auch unendlich langsam), weil der Anfangszustand kein Gleichgewichtszustand war.

Die Untersuchungen von Gleichgewichts- oder quasistatischen Prozessen ist wichtig, weil (wie wir im folgenden sehen werden) eine Reihe praktisch bedeutsamer Größen (Arbeit, Wirkungsgrad einer Maschine usw.) für solche Prozesse maximale Werte annehmen. In diesem Sinne sind die thermodynamischen Ergebnisse über quasistatische Prozesse Grenztheoreme.

1.4. Innere Energie eines Systems. Arbeit und Wärme

Die Physik untersucht die Gesetze verschiedener Bewegungsformen der Materie (mechanische Bewegung, thermische Bewegung, elektromagnetische Prozesse, Atom- und Kernprozesse und die Bewegung von Mikroteilchen). Das allgemeine Maß der Bewegung bezeichnet man als Energie. Unabhängig davon, welche Prozesse im Universum vor sich gehen und welche Umwandlungen der Bewegungsformen stattfinden, bleibt seine Gesamtenergie konstant.

Der Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie spielt in der gesamten Naturwissenschaft, darunter in der Thermodynamik, eine wichtige Rolle, da er sich auf ein unzerstörbares Attribut, eine inhärente Eigenschaft der Materie bezieht. Engels bezeichnet ihn als das „große Grundgesetz der Bewegung", das die Grundannahmen des Materialismus ausdrückt [5].

Der Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie besitzt eine quantitative und eine qualitative Seite. Seine quantitative Seite besteht in der Behauptung, daß die Energie eines Systems eine eindeutige Funktion seines Zustandes ist, in abgeschlossenen Systemen bei beliebigen Prozessen erhalten bleibt und sich nur in streng bestimmten quantitativen Äquivalenzverhältnissen aus einer Form in eine andere umwandelt. Seine qualitative Seite ist in der unaufhörlichen Fähigkeit der Bewegung zu neuen Umwandlungen zu sehen.

Die Thermodynamik untersucht die Gesetze der Wärmebewegung.

Jedes thermodynamische System besteht aus sehr vielen Teilchen. Die Energie der sich bewegenden und miteinander in Wechselwirkung stehenden Teilchen ist die *Energie des Systems.*

Die Gesamtenergie eines Systems zerfällt in die *äußere* und die *innere Energie.* Zur äußeren Energie gehören die kinetische Energie einer Bewegung des Systems, an der es als Ganzes teilnimmt, sowie seine potentielle Energie in einem äußeren Kraftfeld. Die gesamte übrige Energie des Systems wird als seine innere Energie bezeichnet.

Die Bewegung eines Systems als Ganzes und die Änderung seiner potentiellen Energie im äußeren Feld werden in der Thermodynamik nicht betrachtet. Die Energie eines Systems ist also in der Thermodynamik gleich seiner inneren Energie.[1]) Zu ihr tragen alle Formen der Bewegung und Wechselwirkung der zum System gehörenden Teilchen bei. Sie umfaßt die Energie der Translation, Rotation und Schwingung der Moleküle, die Energie der Wechselwirkung zwischen ihnen, die inneratomare Energie der besetzten Elektronenniveaus, die Energie des Kerninnern usw.

---

[1]) Die potentielle Energie eines Systems im äußeren Kraftfeld gehört nur unter der Bedingung, daß sich der thermodynamische Zustand des Systems bei einer Verschiebung im Kraftfeld nicht ändert, ganz zur äußeren Energie des Systems. Ändert sich jedoch sein thermodynamischer Zustand bei einer solchen Verschiebung, so rechnet ein bestimmter Teil der potentiellen Energie zur inneren Energie.

Die innere Energie U ist ein innerer Parameter und deshalb im Gleichgewicht eine Funktion der äußeren Parameter a_i und der Temperatur T:

$$U = U(a_1, a_2, \ldots, a_n, T).$$

Für fast alle Systeme der uns umgebenden Natur hängt die innere Energie U so von der Temperatur ab, daß U bei unbegrenzt wachsendem T ebenfalls unbegrenzt zunimmt; jedes Molekül oder beliebige andere Element eines solchen „gewöhnlichen" Systems kann eine beliebig große Energie besitzen.

Vor einigen Jahren wurde experimentell festgestellt, daß es auch Systeme gibt, für die die innere Energie mit wachsender Temperatur asymptotisch gegen einen endlichen Grenzwert strebt; die maximal mögliche Energie jedes Elementes eines solchen Systems ist begrenzt. Gesamtheiten von Kernspins bestimmter Kristalle, d. h. Gesamtheiten magnetischer Kernmomente, die auf Gitterplätzen angebracht sind und miteinander wechselwirken, sind derartige „außergewöhnliche" Systeme, falls die Energie der Wechselwirkung mit dem Gitter sehr klein gegen die Energie der Spin-Spin-Wechselwirkung ist.[1])

Bei der Wechselwirkung eines thermodynamischen Systems mit der Umgebung erfolgt ein Energieaustausch, der sich entweder mit oder ohne Änderung der äußeren Parameter vollzieht.

Die erste Form des Energieaustausches, die mit einer Änderung der äußeren Parameter verbunden ist, heißt *Arbeit*, die zweite, die ohne Änderung der äußeren Parameter stattfindet, *Wärme*. Im zweiten Fall wird der Austauschprozeß als *Wärmeaustausch* bezeichnet.

Unter der Arbeit W bzw. Wärmemenge Q versteht man außerdem die im ersten bzw. zweiten Fall mit der Umgebung ausgetauschte Energiemenge. Wie aus der Definition folgt, sind Wärme und Arbeit als die beiden Formen des Energieaustausches, die in der Thermodynamik betrachtet werden, nicht gleichwertig. Während die ausgetauschte Arbeit unmittelbar als Veränderung einer Energie beliebiger Form (elektrischer, magnteischer, elastischer, potentieller Energie der Schwerkraft usw.) erscheint, kann Wärme unmittelbar, d. h. ohne vorhergehende Umwandlung in Arbeit, nur die innere Energie eines Systems verändern. Daraus folgt, daß die Umwandlung von Arbeit in Wärme mit nur zwei Körpern erfolgen kann. Dabei gibt der eine Körper unter Änderung seiner äußeren Parameter Energie an den anderen ab, die dieser ohne Änderung seiner äußeren Parameter aufnimmt. Für die Umwandlung von Wärme in Arbeit sind jedoch mindestens drei Körper erforderlich. Der erste Körper (Wärmequelle) gibt Energie in Form von Wärme ab, der zweite (Arbeitskörper) nimmt sie als Wärme auf und gibt sie in Form von Arbeit an den dritten Körper ab, der sie als Arbeit aufnimmt.

Ein System, das mit seiner Umgebung keine Energie austauscht, nennt man — wie bereits gesagt — isoliert oder abgeschlossen. Ein System, das mit anderen Körpern lediglich in Form von Wärme keine Energie austauscht, wird als *adiabatisch abgeschlossenes* oder *adiabatisches System* bezeichnet.

Die Arbeit W und die Wärmemenge Q besitzen die Dimension einer Energie, sind jedoch keine Energieformen. Sie stellen vielmehr zwei verschiedene Formen des Energieaustausches in der Thermodynamik dar und haben deshalb nur bei Zustandsänderungen einen Sinn. W und Q sind nur dann von Null verschieden,

---

[1]) Einige „paradoxe" Eigenschaften solcher Systeme werden im Abschn. 10.3. diskutiert.

wenn ein Prozeß stattfindet. Einem Zustand entspricht kein bestimmter Wert von W oder Q.

Wir rechnen die Arbeit W positiv, wenn sie vom System an äußeren Körpern geleistet wird, und die Wärmemenge Q positiv, wenn sie die innere Energie des Systems vergrößert.[1])

Bei infinitesimaler Änderung des Parameters a im Gleichgewicht ist die vom System geleistete Arbeit

$$\delta W = A \, \mathrm{d}a . \tag{1.3}$$

Dabei bedeutet A die dem äußeren Parameter a zugeordnete verallgemeinerte Kraft, die im Gleichgewicht eine Funktion der äußeren Parameter a_i und der Temperatur T ist.

Bei nichtstatischer infinitesimaler Änderung des Parameters a ist die vom System geleistete Arbeit

$$\delta W_{\mathrm{nst}} = A_{\mathrm{nst}} \, \mathrm{d}a_{\mathrm{nst}} . \tag{1.4}$$

Die verallgemeinerte Kraft A_{nst} ist jedoch entsprechend den Postulaten der Thermodynamik keine Funktion von a_i und T, sondern eine Funktion der äußeren Parameter a_i, der inneren Parameter b_i und der Ableitungen von a_i und b_i nach der Zeit.

Ändern sich n äußere Parameter, so ist die Arbeit des Systems

$$\delta W = \sum_i A_i \, \mathrm{d}a_i . \tag{1.5}$$

Wie aus der Definition der Arbeit und aus (1.5) hervorgeht, enthält der Ausdruck für die infinitesimale Arbeit δW kein Differential der Temperatur (d. h., der Koeffizient bei $\mathrm{d}T$ ist Null). Der Differentialausdruck δW stellt also kein vollständiges Differential dar (vgl. Aufgabe 2). Deshalb bezeichnen wir die infinitesimale Arbeit nicht mit $\mathrm{d}W$, sondern mit δW.

Im folgenden betrachten wir einige Beispiele, in denen wir die infinitesimale Arbeit angeben.

Beispiel 1. Bei quasistatischer Ausdehnung eines Systems, das einem allseitigen gleichmäßigen Druck ausgesetzt ist, ergibt sich als infinitesimale Arbeit

$$\delta W = p \, \mathrm{d}V \quad (A = p, a = V) . \tag{1.6}$$

Dabei bedeuten p den Gas- oder Flüssigkeitsdruck und $\mathrm{d}V$ den Volumenzuwachs, der mit einer Verschiebung bestimmter Körper der Umgebung des Systems zusammenhängt. Bei einer Ausdehnung im Vakuum erfolgt keine solche Änderung, so daß die infinitesimale Arbeit gleich Null ist.

Beispiel 2. Die infinitesimale Arbeit der Oberflächenkräfte ergibt sich bei einer Oberflächenänderung um $\mathrm{d}\Sigma$ zu

$$\delta W = -\sigma \, \mathrm{d}\Sigma \quad (a = \Sigma, A = -\sigma) , \tag{1.7}$$

wobei σ die Oberflächenspannung bedeutet.

---

[1]) Die in den thermodynamischen Gleichungen vorkommenden Größen Q und W bedeuten, wie aus dem Obengesagten folgt, nicht die Formen des Energieaustausches, sondern die ausgetauschten Energiemengen. Man bezeichnet sie aber meist einfach als „Wärme“ und „Arbeit“ und spricht von einer Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt.

Beispiel 3. Die Polarisation eines Dielektrikums im elektrischen Feld ist mit einer bestimmten Arbeit verbunden, für die sich je nach Art des betrachteten Problems (die die Wahl der verschiedenen unabhängigen Veränderlichen bestimmt) unterschiedliche Werte ergeben (s. Abschn. 6.3.).

Ein Dielektrikum leistet bei einer Änderung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ in ihm infolge einer Verschiebung der Ladungen, die das Feld erzeugen, die infinitesimale Arbeit

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathfrak{E}, \mathrm{d}\mathfrak{D}) = -\frac{1}{4\pi}(E_x\,\mathrm{d}D_x + E_y\,\mathrm{d}D_y + E_z\,\mathrm{d}D_z) \qquad (1.8)$$

(dabei wurde die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ als unabhängige Veränderliche gewählt), so daß die Beziehungen

$$a_1 = D_x, \qquad a_2 = D_y, \qquad a_3 = D_z,$$
$$A_1 = -\frac{1}{4\pi}E_x, \quad A_2 = -\frac{1}{4\pi}E_y, \quad A_3 = -\frac{1}{4\pi}E_z$$

gelten.

Im Falle eines isotropen Dielektrikums ($\mathfrak{E} \uparrow\uparrow \mathfrak{D}$) geht (1.8) über in

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}E\,\mathrm{d}D \quad \left(a = D,\ A = -\frac{1}{4\pi}E\right),$$

wobei D und E die Beträge der entsprechenden Vektoren sind. Die eigentliche Polarisationsarbeit δW_e ist gleich der Differenz zwischen δW und der Arbeit $-\mathrm{d}(E^2/8\pi)$ für die Änderung des Feldes im Vakuum:

$$\delta W_e = \delta W + \mathrm{d}\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) = -E\,\mathrm{d}P \quad (a = P,\ A = -E). \qquad (1.9)$$

Dabei bezeichnet P den Betrag des Polarisationsvektors.

Beispiel 4. Entsprechend ergibt sich die infinitesimale Arbeit für die Änderung des Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ in einem Magnetikum mit der Induktion $\mathfrak{B}$ zu

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathfrak{H}, \mathrm{d}\mathfrak{B}) = -\frac{1}{4\pi}(H_x\,\mathrm{d}B_x + H_y\,\mathrm{d}B_y + H_z\,\mathrm{d}B_z), \qquad (1.10)$$

$$\left(a_1 = B_x, \qquad a_2 = B_y, \qquad a_3 = B_z,\right.$$
$$\left.A_1 = -\frac{1}{4\pi}H_x, \quad A_2 = -\frac{1}{4\pi}H_y, \quad A_3 = -\frac{1}{4\pi}H_z\right).$$

Im Falle eines isotropen Magnetikums ist die infinitesimale Arbeit

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}H\,\mathrm{d}B \qquad \left(a = B,\ A = -\frac{1}{4\pi}H\right),$$

wobei B und H der Betrag von $\mathfrak{B}$ bzw. $\mathfrak{H}$ sind. Für die eigentliche Magnetisierungsarbeit erhält man

$$\delta W_e = -H\,\mathrm{d}M, \qquad (1.11)$$

wobei M der Betrag des Magnetisierungsvektors ist und $a = M$, $A = -H$ gilt.

Obgleich sich die Begriffe Arbeit und Wärmemenge qualitativ stark voneinander unterscheiden, sind sie miteinander verwandt. Beide drücken die Energiemenge aus, die auf das System übertragen wird, wobei sich die äußeren Parameter ändern bzw. nicht ändern. Daher bezeichnet man die Wärme manchmal auch als thermische Arbeit. Aus demselben Grund kann man die infinitesimale Wärmemenge δQ, die das System bei einem quasistatischen Prozeß aufnimmt, ebenso wie die infinitesimale Arbeit als Produkt der verallgemeinerten Kraft T (Temperatur) mit der Änderung einer verallgemeinerten Koordinate S (Entropie) schreiben:

$$\delta Q = T\,\mathrm{d}S. \tag{1.12}$$

Streng begründen kann man diesen Ausdruck für die infinitesimale Wärmemenge jedoch nur mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

1.5. Thermische und kalorische Zustandsgleichungen

Aus dem zweiten Postulat der Thermodynamik, nach dem die inneren Parameter im Gleichgewicht Funktionen der äußeren Parameter und der Temperatur sind, ergibt sich die Existenz thermischer und kalorischer Zustandsgleichungen. Durch sie werden die Temperatur T, die äußeren Parameter a_i und ein beliebiger innerer Parameter b_k miteinander verknüpft:

$$b_k = f(a_1, a_2, \dots, a_n; T).$$

Ist b_k gleich der inneren Energie U, so entsteht die Beziehung

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n; T), \tag{1.13}$$

die man als *Energiegleichung* oder *kalorische Zustandsgleichung* bezeichnet, weil man — wie wir im folgenden sehen werden — mit ihrer Hilfe die spezifische Wärme und ähnliche Größen, die in Kalorien gemessen werden, bestimmen kann.

Ist der innere Parameter b_k gleich der dem äußeren Parameter a_i zugeordneten verallgemeinerten Kraft A_i, so ergeben sich die Beziehungen

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n; T) \quad i = 1, 2, \dots, n. \tag{1.14}$$

Man nennt sie *thermische Zustandsgleichungen*, weil sie die Berechnung der Temperatur gestatten.

Die Gesamtzahl der thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen eines Systems wird durch die Zahl seiner Freiheitsgrade bestimmt, d. h. durch die Zahl der unabhängigen Parameter, die den Zustand des Systems charakterisieren. Wie aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik hervorgeht, sind die kalorische und jeweils eine thermische Zustandsgleichung nicht voneinander unabhängig, sondern stehen über eine partielle Differentialgleichung, die wir später untersuchen werden, miteinander in Zusammenhang.

Sind alle genannten Zustandsgleichungen, die kalorische und die thermischen, bekannt, so bestimmen die beiden Hauptsätze der Thermodynamik alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Es ist nicht möglich, die Zustandsgleichungen aus den Hauptsätzen der Thermodynamik abzuleiten. Sie werden

entweder empirisch oder durch statistische Betrachtungen ermittelt. Diese Tatsache zeigt nochmals, daß sich Thermodynamik und Statistik ergänzen und daß es zur Zeit nicht möglich ist, sie vollständig voneinander zu trennen.

Bei der Untersuchung von Gleichgewichtssystemen wollen wir uns zunächst den *einfachen Systemen* zuwenden. Darunter verstehen wir solche Systeme, die der Wirkung einer einzigen verallgemeinerten Kraft A unterworfen sind, so daß ihr Verhältnis zur Umgebung durch einen einzigen äußeren Parameter a charakterisiert wird. Einfache homogene Systeme sind also Systeme mit zwei Freiheitsgraden.

Die thermische Zustandsgleichung für ein einfaches System lautet allgemein

$$A = A(T, a).$$

Bedeutet A den Druck p und folglich a das Volumen V des Systems, so ergibt sich als thermische Zustandsgleichung

$$f(p, V, T) = 0, \tag{1.15}$$

während die kalorische die Form

$$U = U(V, T) \tag{1.16}$$

besitzt. Für das unkomplizierteste einfache System, das ideale Gas, erhält man als thermische Zustandsgleichung die Clapeyronsche Zustandsgleichung

$$pV = \nu RT; \tag{1.17}$$

dabei sind ν die Zahl der Mole des Gases und R die Gaskonstante.

Die kalorische Zustandsgleichung eines idealen Gases ergibt sich aus dem Jouleschen Gesetz

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \tag{1.18}$$

nach dem die innere Energie eines idealen Gases nicht vom Volumen abhängt. Wie wir sehen werden, folgt daraus mit Hilfe des ersten Hauptsatzes

$$U = \int C_V \, \mathrm{d}T. \tag{1.19}$$

Für ein einatomiges ideales Gas hängt die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, C_V, erfahrungsgemäß nicht von der Temperatur ab, so daß wir

$$U = C_V T + U_0 \tag{1.20}$$

erhalten. Die Gln. (1.17) und (1.18) für das ideale Gas ergeben sich leicht auf Grund molekularkinetischer Vorstellungen, ohne daß die Anwendung allgemeiner statistischer Methoden erforderlich wäre. So folgt das Joulesche Gesetz (1.18) unmittelbar aus der Tatsache, daß die innere Energie eines Systems aus nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen (ideales Gas) gleich der Summe der kinetischen Energien der einzelnen Teilchen ist. Die innere Energie des idealen Gases hängt daher bei vorgegebener Temperatur nicht von seinem Volumen ab.

Für reale Gase wurden empirisch mehr als 150 thermische Zustandsgleichungen gefunden. Die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{1.21}$$

ist die einfachste von ihnen. Sie beschreibt die Eigenschaften eines realen Gases selbst beim Übergang in die flüssige Phase qualitativ richtig (a und b sind Konstanten, die nicht von T und p abhängen, aber für verschiedene Gase unterschiedliche Werte haben) und unterscheidet sich durch zwei Korrektionen von der CLAPEYRONschen Zustandsgleichung: durch eine Korrektion b für das Eigenvolumen der Moleküle und durch eine Korrektion a/V^2 für den sogenannten inneren Druck, der durch die gegenseitige Anziehung der Gasmoleküle hervorgerufen wird.

Von molekularkinetischen Vorstellungen über die Natur der Wärme ausgehend, gab zuerst M. W. LOMONOSSOW eine Begründung dafür, daß die Zustandsgleichung des idealen Gases in bezug auf das Volumen korrigiert werden muß, wenn man sie auf ein reales Gas anwenden will.

Im Falle von Flüssigkeiten weicht die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung stark von den empirischen Werten ab. Um sie damit in Übereinstimmung zu bringen, muß man für verschiedene Temperatur- und Dichteintervalle unterschiedliche Werte von a und b annehmen, d. h., a und b als (in der Regel sehr komplizierte) Funktionen von T und p auffassen. Der Wert der VAN DER WAALSschen Gleichung besteht vor allem darin, daß sie beim Übergang des Gases in den flüssigen Zustand qualitativ richtig bleibt. Quantitativ ist sie nur eine sehr grobe Näherung.

Genauere Zustandsgleichungen eines realen Gases sind die DIETERICI-Gleichungen[1])

$$p(V - b) = RT\, e^{-a/RTV} \tag{1.22}$$

(erste DIETERICI-Gleichung)[2]) und

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT \tag{1.23}$$

(zweite DIETERICI-Gleichung), die BERTHELOTsche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2 T}\right)(V - b) = RT \tag{1.24}$$

und andere.

Mit Hilfe statistischer Methoden ist es möglich, sowohl die kalorische als auch die thermische Zustandsgleichung für reale Gase abzuleiten.

Die thermische Zustandsgleichung kann in der Virialform

$$pV = RT\left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots\right) \tag{1.25}$$

---

[1]) Siehe die Aufgaben 10 und 11.

[2]) Die erste DIETERICI-Gleichung lautet genauer

$$p(V - b) = RT\, e^{-a/RT^{\gamma}V},$$

wobei γ eine Zahl bedeutet, die nahezu gleich 1 ist ($\gamma = 1{,}27$).

geschrieben werden. Die Größen A, B, C, ... sind Funktionen der Temperatur; man bezeichnet sie als zweiten, dritten, ... *Virialkoeffizienten.*

Eine Zustandsgleichung dieser Form für reale Gase mit expliziten Ausdrücken für die Virialkoeffizienten erhielten MAYER und BOGOLJUBOW unter Verwendung statistischer Methoden. Die MAYER-BOGOLJUBOWsche Gleichung lautet

$$pV = RT\left[1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\nu}{\nu+1} \frac{A_\nu}{V^\nu}\right]. \tag{1.26}$$

Die Koeffizienten hängen vom Potential der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des betrachteten Gases und von der Temperatur ab.

Aus der thermischen Zustandsgleichung $f(p, V, T) = 0$ erhält man leicht folgende drei Koeffizienten: den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{1.27}$$

die Kompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1.28}$$

und den Spannungskoeffizienten

$$\gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{1.29}$$

die durch die Beziehung

$$\alpha = p_0 \beta \gamma \tag{1.30}$$

miteinander verknüpft sind. Dieser Zusammenhang besitzt bei der Bestimmung von γ für feste Körper und Flüssigkeiten praktische Bedeutung.

Aufgaben.

1. Die Erfahrung lehrt, daß die Energie eines Gleichgewichtssystems eindeutig auf seine Teile verteilt ist und die Energien aller Teilsysteme bei wachsender Gesamtenergie gleichzeitig zunehmen. Daraus soll abgeleitet werden, daß die innere Energie eine monoton zunehmende Funktion der Temperatur ist.

2. Man zeige, daß der Ausdruck

$$\delta W = \sum_i A_i \, da_i$$

kein vollständiges Differential ist.

3. Wie groß sind Arbeit und Wärmemenge, die zur Verdampfung von 1 Mol Wasser bei 100 °C und Normaldruck benötigt werden?

4. Man berechne die Arbeit je Volumeneinheit, die der Kern eines Solenoids bei einem vollen Umlauf auf der Hysteresisschleife leistet, wenn der Flächeninhalt S des von der Hysteresisschleife umrandeten Gebietes bekannt ist.

5. Man beweise, daß die Polarisationsarbeit je Volumeneinheit für ein isotropes Dielektrikum

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E \,\mathrm{d}D$$

und die eigentliche Polarisationsarbeit (s. S. 26) gleich

$$\delta W_e = -E \,\mathrm{d}P$$

ist.

6. Längs einer Saite breite sich von links nach rechts eine transversale Welle mit der Frequenz ν und der Amplitude a aus. Die Saitenspannung sei gleich T. Welche Arbeit leistet der links von einem bestimmten Punkt gelegene Teil der Saite an dem rechts davon gelegenen während einer Schwingungsperiode?

7. Für ein beliebiges einfaches homogenes System, an dem die dem äußeren Parameter a zugeordnete Kraft A angreift, ist die Identität

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = -1$$

zu beweisen.

8. Wie lautet der Zusammenhang zwischen den Koeffizienten α, β und γ?

9. Bei bestimmten Werten der Temperatur ($T = T_{\mathrm{kr}}$) und des Druckes ($p = p_{\mathrm{kr}}$) verschwindet der Unterschied zwischen dem spezifischen Volumen V_{F} der Flüssigkeit und dem des Gases V_{G} ($V_{\mathrm{F}} = V_{\mathrm{G}} = V_{\mathrm{kr}}$). Diesen Zustand der Materie nennt man den kritischen und die Werte T_{kr}, p_{kr}, V_{kr} der Parameter ihre kritischen Werte.

Man drücke V_{kr}, p_{kr} und T_{kr} für ein VAN DER WAALSsches Gas durch die Konstanten a und b aus und berechne den kritischen Koeffizienten

$$s = \frac{R T_{\mathrm{kr}}}{p_{\mathrm{kr}} V_{\mathrm{kr}}}.$$

10. Wie lauten die Ausdrücke für die kritischen Werte V_{kr}, p_{kr} und T_{kr}, wenn man von der ersten DIETERICI-Gleichung

$$p(V-b) = RT\,\mathrm{e}^{-a/RTV}$$

ausgeht? Man berechne den kritischen Koeffizienten

$$s = \frac{R T_{\mathrm{kr}}}{p_{\mathrm{kr}} V_{\mathrm{kr}}}$$

für diese Gleichung und vergleiche das Ergebnis mit dem experimentellen und dem aus der VAN DER WAALSschen Gleichung folgenden Wert. Ferner zeige man, daß die DIETERICI-Gleichung bei großem Volumen in die VAN DER WAALSsche Gleichung übergeht.

11. Für den Fall eines Gases, das der zweiten DIETERICI-Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b) = RT$$

genügt, berechne man den kritischen Koeffizienten

$$s = \frac{R T_{\mathrm{kr}}}{p_{\mathrm{kr}} V_{\mathrm{kr}}}$$

und vergleiche das Ergebnis mit dem experimentellen und dem aus der VAN DER WAALSschen Gleichung folgenden Wert.

12. Dividiert man die Parameter p, V und T durch ihre kritischen Werte, so erhält man die reduzierten Größen

$$\pi = \frac{p}{p_{\mathrm{kr}}}, \qquad \varphi = \frac{V}{V_{\mathrm{kr}}}, \qquad \tau = \frac{T}{T_{\mathrm{kr}}}.$$

Eine Zustandsgleichung, die in diesen Variablen geschrieben ist, heißt reduzierte Zustandsgleichung.

Wie lauten die reduzierte VAN DER WAALSsche Gleichung und die reduzierte erste DIETERICI-Gleichung? Ist es immer möglich, eine vorgegebene Zustandsgleichung in reduzierter Form zu schreiben? Man zeige, daß die VAN DER WAALSsche Gleichung in allen Fällen, in denen das Gasvolumen groß gegen das kritische Volumen ist, in die Zustandsgleichung des idealen Gases übergeht.

13. Man bestimme den zweiten und dritten Virialkoeffizienten eines VAN DER WAALSschen Gases sowie die Temperatur, für die der zweite Virialkoeffizient gleich Null ist (BOYLEscher Punkt).

---

[1]) Schon im 18. Jahrhundert entdeckte man, daß es kein mechanisches Perpetuum mobile gibt (eine Vorrichtung, die ohne Energieaufwand mechanische Arbeit erzeugt). LOMONOSSOW schrieb 1748 in einem Brief an EULER über die Bedeutung des Satzes von der Erhaltung der Materie und seine Erweiterung auf die Bewegung der Materie: „Ein Körper, der durch Stoß einen anderen Körper in Bewegung setzt, verliert gerade so viel von seiner Bewegung, wie er dem anderen mitteilt". 1755 sah sich die französische Akademie der Wissenschaften zu der kategorischen Erklärung veranlaßt, daß sie keine Projekte eines Perpetuum mobile mehr annähme. 1840 formulierte G. G. HESS den Satz von der Unabhängigkeit der Wärmetönung chemischer Reaktionen von den Zwischenreaktionen. Zwischen 1842 und 1850

2. Erster Hauptsatz

Die Thermodynamik ist eine deduktive Theorie. Ihre Erfolge bestehen darin, daß sie es gestattet, auf Grund sehr allgemeiner empirischer Gesetze — der Hauptsätze — zahlreiche Beziehungen zwischen den Größen abzuleiten, die den Zustand eines Systems charakterisieren.

Zum Beispiel erhält man mit Hilfe der Thermodynamik einen Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen C_p und C_V (die Ungleichung $C_p > C_V$) und eine Beziehung zwischen diesen spezifischen Wärmen und den Elastizitätsmoduln. Sie ermöglicht die Berechnung von Größen, deren Änderungen die Richtung natürlicher Prozesse bestimmen, die Formulierung von Gleichgewichtsbedingungen u. a. m. Die Thermodynamik macht jedoch keine Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, die genaue Form der Zustandsgleichungen, die Werte der Entropie- und chemischen Konstanten usw. Diese Angaben muß man bei rein thermodynamischen Untersuchungen empirisch bestimmen. Ein solches Vorgehen kann selbstverständlich nicht als endgültig und befriedigend gelten. Es ist deshalb erforderlich, die fraglichen Erscheinungen mit statistischen Methoden zu untersuchen. Gerade das ist der Gegenstand der statistischen Mechanik.

Die Ergebnisse der Thermodynamik besitzen den Vorzug, daß sie auf allgemeinsten empirischen Gesetzen beruhen und nicht von speziellen Vorstellungen über die Eigenschaften der Teilchen, aus denen ein System besteht (klassische, Bose- oder Fermi-Teilchen), abhängen. Die thermodynamischen Beziehungen gelten für beliebige statistische Systeme.

Wir diskutieren im folgenden die Grundgesetze und die mit ihnen zusammenhängenden Grundgleichungen der Thermodynamik.

2.1. Formulierung des ersten Hauptsatzes

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist der mathematische Ausdruck für die quantitative Seite des Satzes von der Erhaltung und Umwandlung der Energie. Er war das Ergebnis experimenteller und theoretischer Untersuchungen in Physik und Chemie, die mit der Entdeckung der Äquivalenz zwischen Wärme und Arbeit vollendet wurden (die Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt geschieht immer in demselben streng definierten quantitativen Verhältnis).[1]

---

entdeckten verschiedene Forscher (Mayer, Joule, Helmholtz u. a.) das Prinzip von der Äquivalenz zwischen Wärme und Arbeit; das Wärmeäquivalent wurde zu 1 kcal = 427 kpm bestimmt. Die Entdeckung des Äquivalenzprinzips schloß die Formulierung der quantitativen Seite des Satzes von der Erhaltung und Umwandlung der Energie ab. Daher wird die Aufstellung des Äquivalenzprinzips gewöhnlich als Entdeckung des ersten Hauptsatzes angesehen.

Es zeigt sich also, daß die Wissenschaft mehrere Jahrzehnte benötigte, um den Weg von der bloßen Überzeugung von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile bis zur modernen Formulierung des Satzes von der Erhaltung und Umwandlung der Energie zurückzulegen.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus, daß *die innere Energie eines Systems eine eindeutige Funktion seines Zustandes ist und sich nur unter dem Einfluß äußerer Kräfte ändert.*

Die Thermodynamik untersucht zwei Arten äußerer Einflüsse: solche, die mit Änderungen der äußeren Parameter zusammenhängen (d. h., das System leistet Arbeit), und solche, die nicht unter Änderung der äußeren, sondern nur der inneren Parameter, etwa der Temperatur, stattfinden (d. h., dem System wird eine bestimmte Wärmemenge zugeführt).

In integraler Form, d. h. für einen endlichen Prozeß, lautet der erste Hauptsatz

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

oder

$$Q = U_2 - U_1 + W. \tag{2.1}$$

Dabei sind $U_2 - U_1$ die Änderung der inneren Energie des Systems beim Übergang aus dem ersten Zustand in den zweiten, Q die Wärmemenge, die das System dabei aufnimmt, und W die vom System geleistete Arbeit. Nach dem ersten Hauptsatz ist die Änderung $U_2 - U_1$ der inneren Energie unabhängig vom Wege, auf dem das System aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* übergeht (Abb. 2 zeigt zwei Wege a und b), während Q und W für verschiedene Wege unterschiedlich sein können.

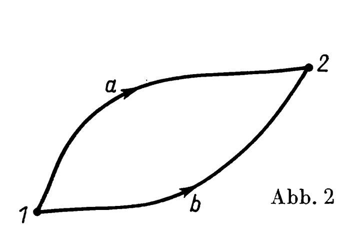


Abb. 2

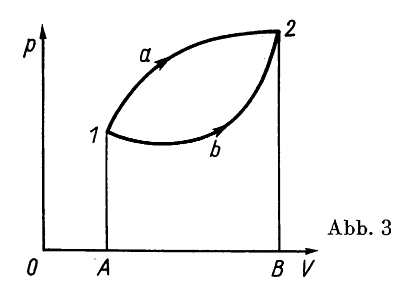


Abb. 3

Das bedeutet, daß Q und W keine Zustandsfunktionen sind, sondern einen Prozeß charakterisieren. Findet kein Prozeß statt, so sind Q und W gleich Null. Die innere Energie U existiert dagegen immer.

Die Abhängigkeit der Größen Q und W vom Weg erkennt man etwa am Beispiel der Ausdehnung eines Gases. Die Arbeit

$$W_a = \int_{1\,(a)}^{2} p(V, T)\, \mathrm{d}V$$

beim Übergang des Systems von *1* nach *2* (Abb. 3) längs des Weges a wird durch die Fläche $A1a2BA$ und die Arbeit

$$W_b = \int_{1\,(b)}^{2} p(V, T)\, dV$$

beim Übergang von *1* nach *2* längs des Weges *b* durch die Fläche *A1b2BA* dargestellt. Die Größen W_a und W_b sind aus folgendem Grund verschieden. Da der Druck außer vom Volumen auch von der Temperatur abhängt, erhält man infolge unterschiedlicher Temperaturen bei den Übergängen längs der Wege *a* und *b* verschiedene Arbeiten. Daher leistet das System beim geschlossenen Prozeß (Kreisprozeß) *1a2b1* eine von Null verschiedene Arbeit. Darauf beruht die Arbeitsweise aller Wärmekraftmaschinen.

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, daß ein System auf Kosten seiner inneren Energie oder einer Wärmezufuhr Arbeit leisten kann. Im Falle eines Kreisprozesses gilt $U_2 - U_1 = 0$ und $W = Q$, da Anfangs- und Endzustand miteinander übereinstimmen. Bei einem Kreisprozeß kann also nur Arbeit geleistet werden, wenn das System aus der Umgebung Wärme aufnimmt.

Man formuliert den ersten Hauptsatz der Thermodynamik daher oft folgendermaßen: Es gibt kein Perpetuum mobile erster Art, d. h. keine periodisch arbeitende Vorrichtung, die Arbeit leistet, ohne aus der Umgebung Energie aufzunehmen.

Ebensowenig existiert ein rückwärts laufendes Perpetuum mobile erster Art, d. h. eine periodisch arbeitende Vorrichtung, die die aus der Umgebung aufgenommene Wärme in nichts verwandelt. Für einen infinitesimalen Prozeß wird der erste Hauptsatz der Thermodynamik durch die Gleichung

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W \tag{2.2}$$

oder

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i \, \mathrm{d}a_i \tag{2.3}$$

ausgedrückt. In dieser Form gilt der erste Hauptsatz sowohl für quasistatische als auch für nichtstatische Prozesse. Die beiden angegebenen Fälle unterscheiden sich dadurch, daß die verallgemeinerten Kräfte A_i im ersten Fall nur von den äußeren Parametern a_i und der Temperatur, dagegen im zweiten Fall von den äußeren und inneren Parametern sowie ihren zeitlichen Ableitungen abhängen.[1])

Ein System leistet bei einem nichtstatischen Prozeß immer eine kleinere Arbeit als bei einem statischen:

$$W_{\mathrm{nst}} < W_{\mathrm{st}}. \tag{2.4}$$

Das ist am Beispiel der Ausdehnung und Kompression eines Gases besonders einfach zu erkennen. Bei nichtstatischer Ausdehnung ist der äußere Druck p' kleiner als der Anfangsdruck p des Gases im Gleichgewicht. Daher gilt

$$p' \mathrm{d}V < p \, \mathrm{d}V.$$

Im Falle nichtstatischer Kompression dagegen, in dem der äußere Druck p'' größer als der Gleichgewichtsdruck p und die geleistete Arbeit negativ ist, ergibt sich

$$-p'' \mathrm{d}V < -p \, \mathrm{d}V.$$

Im allgemeinen Fall beliebiger nichtstatischer Prozesse kann dieses Theorem, nach dem die Arbeit bei Gleichgewichtsprozessen am größten ist, nur mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik bewiesen werden.

---

[1]) Siehe S. 25.

Die Arbeit für adiabatische Prozesse ($\delta Q = 0$) ist sowohl bei quasistatischer als auch bei nichtstatischer Prozeßführung auf Grund des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik gleich der Änderung $U_1 - U_2$ der inneren Energie.

Wir betrachten nun eine Reihe von Konsequenzen und Anwendungen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik.

2.2. Thermische und kalorische Eigenschaften. Spezifische und latente Wärmen. Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen

Wir unterscheiden in der Thermodynamik thermische und kalorische Größen. Thermische Größen beschreiben Eigenschaften eines Systems, die bei einer Veränderung der äußeren Parameter a_i (z. B. des Volumens V) oder der ihnen zugeordneten verallgemeinerten Kräfte A_i (z. B. des Druckes p) mit der Temperatur in Erscheinung treten. Kalorische Größen dagegen beziehen sich auf Eigenschaften, die sich in einer Änderung der inneren Energie oder anderer innerer Parameter mit der Temperatur und den äußeren Parametern bemerkbar machen.

Wie wir bereits erwähnten, bezeichnen wir deshalb eine Gleichung der Form

$$A = A(a, T)$$

[insbesondere die Gleichung $p = p(V, T)$] als thermische Zustandsgleichung eines einfachen Systems und die Beziehung

$$U = U(a, T)$$

[insbesondere $U = U(V, T)$] als kalorische Zustandsgleichung. Mit Hilfe beider Arten von Zustandsgleichungen kann man sowohl die thermischen als auch die kalorischen Größen eines Systems berechnen.

Für die Bestimmung der kalorischen Größen sind im allgemeinen sowohl die thermische als auch die kalorische Zustandsgleichung erforderlich. Die wichtigsten kalorischen Größen sind die spezifischen und die latenten Wärmen.

Die spezifische Wärme C wird als die Wärmemenge definiert, die man einem System zuführen muß, um seine Temperatur um 1 grd zu erhöhen:

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}.$$

Da die Wärmemenge δQ je nach Art des Prozesses verschieden groß sein muß, hängt auch die spezifische Wärme C des Systems von den Bedingungen ab, unter denen das Verhältnis $\delta Q/\mathrm{d}T$ definiert wird. Verschiedenen Prozessen entsprechen verschiedene spezifische Wärmen. Ihre Werte liegen zwischen $-\infty$ und $+\infty$.[1] Für die Anwendung am wichtigsten sind die spezifischen Wärmen C_p und C_V.

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik sowie der kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen erhält man Ausdrücke für die spezifischen Wär-

[1]) Mit der Definition der spezifischen Wärme hängt der Begriff des Thermostaten, der in der Thermodynamik oft angewendet wird, eng zusammen. Als Thermostaten bezeichnet man einen Körper, der eine sehr große spezifische Wärme besitzt ($C \to \infty$), so daß sich seine Temperatur bei Wärmeaustausch mit einem beliebigen System nicht ändern kann.

men und Relationen zwischen ihnen. Da für ein einfaches System im allgemeinen

$$\delta Q = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a, \quad U = U(a, T)$$

gilt, folgt

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \mathrm{d}a$$

und

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T}.$$

Daraus ergibt sich

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \tag{2.5}$$

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \tag{2.6}$$

und

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \tag{2.7}$$

Im Falle $A = p$, $a = V$ erhält man

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2.8}$$

Diese Ausdrücke lassen erkennen, daß für die Bestimmung von C_V nur die kalorische Zustandsgleichung benötigt wird, während bei der Berechnung von C_p und $C_p - C_V$ außerdem die thermische bekannt sein muß. Der zweite Hauptsatz, der einen Zusammenhang zwischen den Zustandsgleichungen herstellt, ermöglicht die Bestimmung von $C_p - C_V$ allein aus der kalorischen Zustandsgleichung (s. Abschn. 3.7.). Entsprechend der thermodynamischen Definition des Begriffes „höhere Temperatur" nimmt man $C_V = (\partial U/\partial T)_V > 0$ (und allgemein $C_a = (\partial U/\partial T)_a > 0$) an.

Die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases ist die Clapeyronsche Gleichung (1.17):

$$pV = \nu RT.$$

Die kalorische Zustandsgleichung eines idealen Gases ergibt sich mit Hilfe des Gay-Lussacschen Versuches, nach dem sich die Temperatur eines verdünnten Gases bei adiabatischer Ausdehnung ohne Arbeitsleistung nicht ändert. Daraus ergibt sich das Joulesche Gesetz: *Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur und nicht vom Volumen ab*; denn da beim Gay-Lussacschen

Versuch $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$ und folglich $\mathrm{d}\,U = 0$ gilt und außerdem die Temperatur konstant bleibt ($\mathrm{d}\,T = 0$), erhält man aus

$$\mathrm{d}\,U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}\,T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}\,V = 0$$

die Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{2.9}$$

sowie die Gleichungen

$$\mathrm{d}\,U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}\,T = C_V\,\mathrm{d}\,T$$

und

$$U = \int C_V\,\mathrm{d}\,T.$$

Die Erfahrung zeigt, daß C_V für einatomige ideale Gase nicht und für mehratomige ideale Gase nur schwach von der Temperatur abhängt. Das ist auf Grund der molekularkinetischen Vorstellungen über mehratomige ideale Gase leicht zu verstehen.

Für einatomige ideale Gase erhält man daher als kalorische Zustandsgleichung

$$U = C_V T + U_0. \tag{2.10}$$

Aus der CLAPEYRONschen Gleichung und dem JOULEschen Gesetz ergibt sich für ein ideales Gas

$$C_p - C_V = \nu\,R.$$

Für die spezifischen Wärmen je Mol (Molwärmen) folgt daraus ($\nu = 1$)

$$C_p - C_V = R, \tag{2.11}$$

$$R = 8{,}314 \cdot 10^7 \,\frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{grd\ Mol}} = 1{,}987\,\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{grd\ Mol}} \approx 2\,\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{grd\ Mol}}$$

und für die spezifischen Wärmen je Gramm

$$c_p - c_V = \frac{R}{\mu},$$

wobei μ das Molekulargewicht des Gases ist.

Im Falle nichteinfacher Systeme, für die

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \ldots, a_n;\ T), \qquad i = 1, 2, \ldots, n$$

$$U = U(a_1, a_2, \ldots, a_n;\ T),$$

gilt, ist die spezifische Wärme

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, a_2, \ldots, a_n} + \\ + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_1, a_2, \ldots, T} + A_i\right] \frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}T}.$$

Von dieser Gleichung ausgehend, kann man spezifische Wärmen $C_{a_1, \ldots, a_n}$, $C_{a_1, \ldots, A_k}$, $C_{A_1, \ldots, A_k}$ usw. definieren.

Neben den spezifischen Wärmen sind die latenten Wärmen für die Untersuchung der Eigenschaften eines Systems wichtig. Wir verstehen unter der *latenten Wärme* diejenige Wärmemenge, die man einem System zuführen muß, um einen beliebigen äußeren Parameter um eine Einheit zu ändern, wenn die Temperatur und die anderen äußeren Parameter konstant sind:

$$l_{a_i} = \left(\frac{\delta Q}{\partial a_i}\right)_{T, a_1, \ldots, a_n}. \tag{2.12}$$

So ist z. B. die latente Wärme bei der Ausdehnung eines Systems ($a_1 = V$)

$$l_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_{T, a_2, \ldots, a_n}.$$

Aus dem ersten Hauptsatz

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i \, \mathrm{d}a_i = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, \ldots, a_n} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right) + A_i\right] \mathrm{d}a_i$$

folgt

$$l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, a_2, \ldots, a_n} + p. \tag{2.13}$$

Die latente Wärme bei der Änderung des äußeren Parameters a_i ist allgemein

$$l_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, a_1, a_2, \ldots, a_{i-1}, a_{i+1}, \ldots, a_n} + A_i, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{2.14}$$

Bei einem idealen Gas ist die latente Wärme der Ausdehnung gleich dem Druck:

$$l_V = p.$$

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik kann auch in der Form

$$\delta Q = C_{a_1, a_2, \ldots, a_n} \mathrm{d}T + \sum_i l_{a_i} \mathrm{d}a_i \tag{2.15}$$

geschrieben werden, wobei die rechte Seite eine Linearform in den vollständigen Differentialen der unabhängigen Veränderlichen $T, a_1, a_2, \ldots, a_n$ — eine sogenannte PFAFFsche Form — darstellt.

2.3. Grundlegende thermodynamische Prozesse und ihre Gleichungen

In einem (einfachen oder zusammengesetzten) thermodynamischen System sind stets drei Prozesse möglich, *der isotherme* ($T = \text{const}$), *der adiabatische* ($\delta Q = 0$) und *der polytrope Prozeß* ($C = \text{const}$). Anzahl und Art anderer möglicher Prozesse hängen von der Natur des betrachteten Systems ab. Die Zahl der möglichen Prozesse ist um so größer, je komplizierter das System ist. In einem einfachen System mit dem äußeren Parameter a und der ihm zugeordneten Kraft A gibt es außer den drei angegebenen Prozessen zwei weitere, und zwar einen mit $a = \text{const}$ und einen mit $A = \text{const}$. Ist der äußere Parameter a gleich dem Volumen des Systems und dementsprechend die verallgemeinerte Kraft A gleich dem Druck p, so heißen diese Prozesse *isochor* bzw. *isobar*. Die genannten fünf Prozesse (isothermer, adiabatischer, polytroper, isochorer und isobarer Prozeß) sind für thermodynamische Betrachtungen grundlegend; dabei ist der adiabatische Prozeß offenbar ein spezieller polytroper Prozeß ($C = 0$).[1]

Der bei einem Prozeß entstehende funktionale Zusammenhang zwischen den Größen T, V und p kann durch eine Gleichung ausgedrückt werden. Für den isothermen, isochoren und isobaren Prozeß ergeben sich unmittelbar aus der thermischen Zustandsgleichung des Systems für $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ und $p = \text{const}$ die Relationen

$$f_{T=\text{const}}(p, V; T) = 0,$$

$$f_{V=\text{const}}(p, V, T) = 0,$$

$$f_{p=\text{const}}(p, V, T) = 0.$$

Im Falle eines idealen Gases, dessen thermische Zustandsgleichung die CLAPEYRONsche Gleichung ist, lauten diese Beziehungen

$$pV = \text{const},$$

$$p = c_1 T, \quad c_1 = \frac{R}{V},$$

$$V = c_2 T, \quad c_2 = \frac{R}{p}.$$

Die Gleichungen des adiabatischen und polytropen Prozesses kann man nicht aus der thermischen Zustandsgleichung allein, sondern nur unter Zuhilfenahme der kalorischen Zustandsgleichung bestimmen, da weder die Wärmemenge δQ noch die spezifische Wärme C, die die beiden Prozesse charakterisieren, aus der thermischen Zustandsgleichung allein folgen.

Wir suchen nun die Polytropengleichung und als deren Spezialfall die Adiabatengleichung für ein beliebiges einfaches System, insbesondere für ein ideales Gas.

---

[1]) Formal kann man auch den isothermen Prozeß als speziellen polytropen Prozeß auffassen ($C \to \infty$).

Für einen polytropen Prozeß gilt $\delta Q = C\,\mathrm{d}T$ mit $C = \text{const}$ (für einen adiabatischen Prozeß ist $C = 0$), so daß der erste Hauptsatz

$$\delta Q = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$$

die Form

$$C\,\mathrm{d}T = C_a\,\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\mathrm{d}a$$

erhält. Mit Hilfe von (2.7) folgt

$$(C - C_a)\,\mathrm{d}T = \frac{C_A - C_a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A}\,\mathrm{d}a \tag{2.16}$$

und für $C \neq C_a$

$$\mathrm{d}T + \frac{C_A - C_a}{C_a - C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0. \tag{2.17}$$

Das ist die Polytropendifferentialgleichung in den Veränderlichen T und a.

Man kann sie in den Variablen A und a erhalten, wenn man die aus der Zustandsgleichung $T = T(A, a)$ folgende Beziehung

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a$$

in (2.17) einsetzt. Es wird

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \frac{C_A - C}{C_a - C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0. \tag{2.18}$$

Für $C = 0$ ergibt sich daraus die Adiabatendifferentialgleichung eines einfachen Systems:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0 \tag{2.19}$$

mit

$$\gamma = \frac{C_A}{C_a}.$$

Die Polytropen- und Adiabatendifferentialgleichung enthalten also sowohl die thermische Zustandsgleichung [aus der $(\partial T/\partial A)_a$ und $(\partial T/\partial a)_A$ berechnet werden] als auch die kalorische (aus der C_A und C_a folgen).

Befindet sich das System unter dem Einfluß eines allseitigen Druckes ($A = p$, $a = V$), so erhält man als Polytropendifferentialgleichung[1])

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \frac{C_p - C}{C_V - C}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V = 0 \tag{2.20}$$

und als Adiabatendifferentialgleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V = 0. \tag{2.21}$$

Beim idealen Gas hängen C_p und C_V auf Grund des JOULEschen Gesetzes (2.9) nur von der Temperatur ab. Während der Koeffizient γ [ebenso wie das Verhältnis $(C_p - C)/(C_V - C)$] für einatomige ideale Gase unabhängig von T ist ($\gamma = 1{,}66$), nimmt er für zweiatomige ideale Gase mit wachsendem T ab und wird bei Zimmertemperatur gleich 1,4.

Für das einatomige ideale Gas erhält man durch Integration von (2.20) unter Berücksichtigung der CLAPEYRONschen Zustandsgleichung die Polytropengleichung

$$pV^n = \text{const}, \tag{2.22}$$

wobei $n = (C_p - C)/(C_V - C)$ der Polytropenindex ist.

Die Adiabatengleichung des betrachteten Gases lautet

$$pV^\gamma = \text{const}. \tag{2.23}$$

Sie wird als POISSON*sche Gleichung* bezeichnet.

Da die spezifischen Wärmen C_p und C_V für das einatomige ideale Gas nicht von der Temperatur abhängen, sind der isochore und isobare Prozeß für dieses (und nur für dieses) Gas auch polytrope Prozesse.

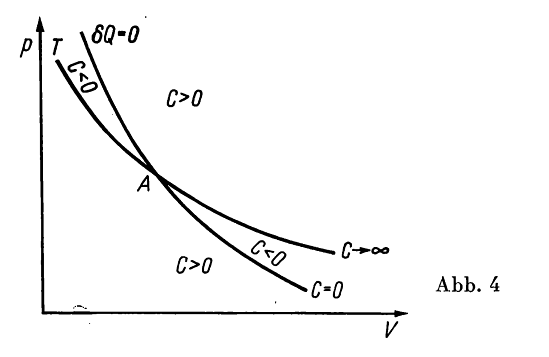


Abb. 4

Man kann quasistatische Prozesse durch Diagramme graphisch darstellen. Meist benutzt man das Arbeitsdiagramm mit den Achsen V und p und das Entropiediagramm mit den Achsen S und T (s. Abschn. 3.8.).

[1]) Wie man leicht sieht, lassen sich die Differentialgleichungen des isobaren und isochoren Prozesses nicht aus der Polytropendifferentialgleichung (2.20) herleiten.

Durch jeden Punkt eines (V, p)-Diagramms verlaufen eine Isotherme und eine Adiabate. Ihre Steigungen werden durch die Ableitungen $(\partial p/\partial V)_T$ und $(\partial p/\partial V)_{ad}$ bestimmt.

Beim idealen Gas gilt für die Isotherme $(\partial p/\partial V)_T = -p/V$ und für die Adiabate $(\partial p/\partial V)_{ad} = -\gamma p/V$. Wegen $\gamma = C_p/C_V > 1$ ist die Steigung der Adiabaten größer als die der Isothermen (Abb. 4). Zwischen den Kurven mit $C = 0$ und $C \to \infty$ liegen die Kurven aller anderen polytropen Prozesse, für deren spezifische Wärmen

$$-\infty < C < \infty$$

gilt (vgl. Aufgabe 25).

2.4. Zusammenhang zwischen Elastizitätsmoduln und spezifischen Wärmen

Die Elastizitätsmoduln und spezifischen Wärmen stehen auf Grund des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik miteinander in Zusammenhang.

Der Elastizitätsmodul ε eines Systems ist als Verhältnis der Druckänderung zur relativen Volumenänderung definiert und gleich der reziproken Kompressibilität:

$$\varepsilon = -\frac{\mathrm{d}p}{\frac{\mathrm{d}V}{V}} = -V\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}.$$

Das Minuszeichen sorgt dafür, daß ε stets positiv ist ($\mathrm{d}p$ und $\mathrm{d}V$ haben für stabile Zustände verschiedene Vorzeichen). Der Elastizitätsmodul hängt vom Wert der Ableitung $\mathrm{d}p/\mathrm{d}V$ und damit von den Bedingungen ab, unter denen die Kompression stattfindet.

Am gebräuchlichsten sind der isotherme Elastizitätsmodul

$$\varepsilon_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{2.24}$$

und der adiabatische Elastizitätsmodul

$$\varepsilon_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S. \tag{2.25}$$

Ihr Verhältnis ist

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Aus der Adiabatendifferentialgleichung (2.21) folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}.$$

Die Zustandsgleichung $T = T(V, p)$ ergibt

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p.$$

Daraus erhält man für einen isothermen Prozeß ($\mathrm{d}T = 0$)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}.$$

Daher gilt

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \gamma$$

und damit

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_T} = \gamma. \tag{2.26}$$

Das Verhältnis des adiabatischen zum isothermen Elastizitätsmodul ist also gleich dem Verhältnis C_p/C_V der spezifischen Wärmen. Wegen $\gamma > 1$[1]) folgt $\varepsilon_S > \varepsilon_T$. Durch Messung von ε_S und ε_T kann γ bestimmt werden.

Dieses Ergebnis ist auf den Fall eines beliebigen einfachen Systems übertragbar, für das a und A an die Stelle von V und p treten. Definiert man als adiabatischen Modul der Änderung von A

$$\varepsilon_S = -a_0 \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_S \tag{2.27}$$

und als isothermen Modul der Änderung von A

$$\varepsilon_T = -a_0 \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T, \tag{2.28}$$

so folgt für deren Verhältnis

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_T} = \frac{C_A}{C_a},$$

wobei C_A und C_a die spezifischen Wärmen bei konstantem A bzw. a sind.

2.5. Regel von Hess. Thermochemische Gleichungen

Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik kann man die Regel von Hess herleiten, die 1840 (also noch vor der Aufstellung des ersten Hauptsatzes) entdeckt wurde. Die *Regel von* Hess (auch als *Satz von der Konstanz der Wärmesummen* bezeichnet) besagt,

[1]) Siehe Abschn. 3.7.

daß die Wärmetönung chemischer Reaktionen, die bei konstantem Volumen V oder konstantem Druck p stattfinden, nicht von den Zwischenreaktionen abhängt, sondern nur durch Anfangs- und Endzustand der reagierenden Stoffe bestimmt wird. Sie ergibt sich in folgender Weise aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Aus

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V$$

folgt für $V = \text{const}$

$$Q = U_2 - U_1,$$

d. h., die Wärmemenge hängt nicht von der Art des Übergangs aus dem Anfangs- in den Endzustand ab. Verläuft die Reaktion bei $p = \text{const}$, so gilt

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + pV),$$

und die Wärmemenge

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

hängt ebenfalls nicht von der Art des Übergangs ab.

Die Regel von Hess ermöglicht die Bestimmung der Wärmetönungen solcher Reaktionen, die entweder nur indirekt oder überhaupt nicht ablaufen oder deren Wärmetönungen nicht gemessen werden können. In derartigen Fällen stellt man thermochemische Gleichungen auf, die es gestatten, Wärmetönungen zu berechnen.

Die thermochemische Gleichung einer chemischen Reaktion ergibt sich, indem man in der Reaktionsgleichung an Stelle der Symbole der reagierenden Stoffe ihre inneren Energien und die Wärmetönung einsetzt. Da die Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen verschiedene innere Energien besitzen, muß man in thermochemischen Gleichungen die Aggregatzustände unterscheiden [s = fest (solid), l = flüssig (liquid), g = gasförmig (gaseous)].

Als Beispiel betrachten wir die unvollständige Verbrennung von festem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid. Die dabei entstehende Wärme kann nicht unmittelbar gemessen werden, weil Kohlenstoff niemals vollständig zu CO verbrennt, sondern stets auch CO_2 gebildet wird.

Bekanntlich werden bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff 97 kcal/Mol frei, während bei der Verbrennung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid 68 kcal/Mol entstehen. Die thermochemischen Gleichungen der genannten Reaktionen lauten

$$\mathrm{C}(s) + \mathrm{O_2}(g) - \mathrm{CO_2}(g) = 97\ \text{kcal/Mol},$$

$$\mathrm{CO}(g) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) - \mathrm{CO_2}(g) = 68\ \text{kcal/Mol}.$$

Subtrahiert man die zweite Gleichung von der ersten, so erhält man

$$\mathrm{C}(s) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(g) - \mathrm{CO}(g) = 29\ \text{kcal/Mol},$$

d. h., bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff werden 29 kcal/Mol CO frei.

Die Wärmetönung einer chemischen Reaktion ist temperatur- und druckabhängig. Wenn nichts anderes gesagt wird, nimmt man gewöhnlich an, daß die Reaktion bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur (18 °C) verläuft.

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung einer chemischen Reaktion wird durch die Kirchhoffsche Gleichung bestimmt, die man leicht aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ableiten kann (s. Aufgabe 24).

Aufgaben

14. Man zeige, daß der Ausdruck für δQ kein vollständiges Differential darstellt.

15. Man beweise die Gleichung

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

wobei $H = U + pV$ ist.

16. Eines der genauesten experimentellen Verfahren zur Bestimmung des Verhältnisses $\gamma = C_p/C_V$ besteht in der Messung der Schallgeschwindigkeit. Wie lautet der Zusammenhang zwischen der Schallgeschwindigkeit, dem Verhältnis γ der spezifischen Wärmen und dem isothermen Elastizitätsmodul? Wie groß ist die Schallgeschwindigkeit in einem idealen Gas?

17. Man bestimme die Differenz $C_{p,H} - C_{p,M}$ für ein ideales Paramagnetikum (die innere Energie hängt nur von der Temperatur ab).

18. Wie lautet die Adiabatengleichung für ein ideales Paramagnetikum?

19. 5 m³ Luft mit dem Druck $p_1 = 4$ atm und der Temperatur $t_1 = 60$ °C mögen sich auf das dreifache Volumen mit dem Druck $p_2 = 1$ atm ausdehnen. Wie groß sind der Polytropenindex, die Ausdehnungsarbeit, die Wärmemenge und die Änderung der inneren Energie bei diesem Prozeß?

20. Ein elastischer Stab der Länge l wird unter dem Einfluß des Druckes p gedehnt. Wie lautet das Verhältnis λ_T/λ_S der Koeffizienten der isothermen und adiabatischen Ausdehnung $\left(\lambda = \frac{1}{l}\frac{dl}{dp}\right)$?

21. Man bestimme das Verhältnis der magnetischen Suszeptibilitäten $\partial M/\partial H$ eines Magnetikums unter adiabatischen und isothermen Bedingungen.

22. Bei der Bildung von Wasser aus seinen Elementen entsteht die Wärmemenge $Q_1 = 68{,}4$ kcal/Mol; die Verdampfungswärme von 1 Mol Wasser ist $Q_2 = 9{,}5$ kcal. Man berechne die Bildungswärme von Wasserdampf, der aus seinen Elementen entsteht.

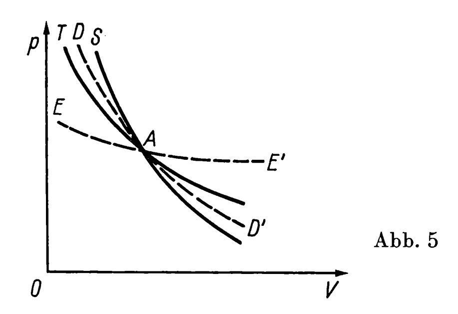


Abb. 5

23. Bei der vollständigen Verbrennung von 1 Mol Methan zu Kohlendioxid und Wasser werden $Q_1 = 211{,}9$ kcal frei. Andererseits entstehen bei der Bildung von Wasser aus seinen Elementen $Q_2 = 68{,}4$ kcal/Mol und bei vollständiger Verbrennung von Kohlenstoff $Q_3 = 97$ kcal/Mol. Man bestimme die Wärmetönung Q für die Bildung von Methan aus festem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff.

24. Die Wärmetönung Q einer bei konstantem Volumen oder konstantem Druck verlaufenden chemischen Reaktion hängt von der Temperatur ab. Man bestimme $(\partial Q/\partial T)_V$ und $(\partial Q/\partial T)_p$ sowie die Änderung der Wärmetönung für die Verbrennung von 1 Mol Wasserstoff zu Wasser, wenn sich die Temperatur um 1 grd erhöht.

25. Durch einen Punkt A im (V,p)-Diagramm seien die Isotherme T und die Adiabate S eines idealen Gases gezeichnet (Abb. 5). Es ist zu zeigen, daß der durch die Kurve DAD' dargestellte polytrope Prozeß bei negativer spezifischer Wärme und der Prozeß, der durch die Kurve EAE' beschrieben wird, bei positiver spezifischer Wärme verläuft.

26. Wie lautet die Bedingung dafür, daß δQ und $\mathrm{d}T$ gleichzeitig verschwinden, d. h., daß die Adiabate ($\delta Q = 0$) mit der Isothermen ($\mathrm{d}T = 0$) übereinstimmt?

3. Zweiter Hauptsatz

3.1. Formulierung des zweiten Hauptsatzes

Nach dem ersten Hauptsatz hat jedes System eine eindeutige Zustandsfunktion, die innere Energie, die sich bei beliebigen Prozessen in abgeschlossenen Systemen nicht ändert.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik besitzt jedes Gleichgewichtssystem eine weitere eindeutige Zustandsfunktion, die Entropie, die im Unterschied zur inneren Energie nur bei quasistatischen Prozessen in abgeschlossenen Systemen konstant ist und bei nichtstatischen Prozessen zunimmt.

Der zweite Hauptsatz ist eine Aussage über die Entropie, während der erste Hauptsatz die quantitative Seite des Satzes von der Erhaltung und Umwandlung der Energie ausdrückt.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wurde im Zusammenhang mit der Analyse von Wärmekraftmaschinen aufgestellt, worauf auch seine ursprüngliche Formulierung beruht. Die ersten Untersuchungen dieser Art führte 1824 S. Carnot aus. Obgleich Carnot in seiner Arbeit [2] von einem Wärmestoff ausging, erhielt er die richtige Aussage, daß der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen, die nach dem Prinzip des (Carnotschen) Kreisprozesses arbeiten, vom Arbeitsstoff unabhängig ist. Clausius und W. Thomson, die Carnots Idee vom Wärmestoff verwarfen und das erwähnte Theorem nochmals bewiesen, gaben fast gleichzeitig eine strenge Begründung für die Aussagen, die heute den Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik bilden.

Der zweite Hauptsatz ist wie der erste eine Verallgemeinerung experimenteller Erfahrungen. Für die Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt wurden empirisch bestimmte Gesetzmäßigkeiten gefunden, darunter solche, die „gewöhnlichen“ und „außergewöhnlichen“ Systemen[1]) gemeinsam sind, und solche, die entweder nur für „gewöhnliche“ oder nur für „außergewöhnliche“ Systeme zutreffen. Ihre Analyse führte zur Formulierung des zweiten Hauptsatzes in der Form, daß die Entropie existiert und bei beliebigen Prozessen in abgeschlossenen Systemen nicht abnimmt. Diese Formulierung folgt aus einer Fassung des zweiten Hauptsatzes, die unmittelbar mit den Gesetzen der Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt zusammenhängt. Da „außergewöhnliche“ Gleichgewichtssysteme selten vorkommen (als solche sind bisher nur Kernspinsysteme bekannt), gehen wir von der Formulierung des zweiten Hauptsatzes für gewöhnliche Systeme aus. Im Abschn. 10.3. werden wir die entsprechende Gesetzmäßigkeit für Spinsysteme untersuchen und ebenfalls den Satz von der Zunahme der Entropie erhalten. Dort wird auch eine Formulierung des zweiten Hauptsatzes angegeben, die sowohl für „gewöhnliche“ als auch für „außergewöhnliche“ Systeme gilt.

Wie schon im Abschn. 1.4. festgestellt wurde, sind die Begriffe Wärme und Arbeit als Formen der Energieübertragung, die in der Thermodynamik betrachtet werden, einander nicht gleichwertig. Arbeit kann unmittelbar in Energie beliebiger Form verwandelt werden, während Wärme unmittelbar, d. h. ohne vorherige

[1]) Zur Definition „gewöhnlicher“ und „außergewöhnlicher“ Systeme vgl. Abschn. 1.4.

Umwandlung in Arbeit, nur zur Erhöhung der inneren Energie beitragen kann. Die Tatsache, daß Wärme und Arbeit in diesem Sinne nicht gleichberechtigt sind, wäre ohne Bedeutung, wenn Wärme ohne weiteres in Arbeit umgewandelt werden könnte. Das Experiment zeigt aber etwas anderes. Die Umwandlung von Arbeit in Wärme erfolgt unter Änderung des thermodynamischen Zustandes eines einzigen Körpers, der die Wärme aufnimmt (wie z. B. im Falle der Erwärmung durch Reibung oder der elektrischen Erwärmung). Bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit ändert sich jedoch zusätzlich zur Abkühlung der Wärme abgebenden Substanz notwendig auch der thermodynamische Zustand weiterer am Prozeß beteiligter Körper, und zwar bei einem nichtgeschlossenen Prozeß der des Arbeitsstoffes und bei einem Kreisprozeß der anderer Körper, an die der Arbeitsstoff dann einen Teil der aufgenommenen Wärme abgibt. Die Funktion derartiger „anderer Körper" wird in Wärmekraftmaschinen gewöhnlich von Kondensatoren übernommen.

Bezeichnet man die Erscheinung, daß sich der thermodynamische Zustand des Arbeitskörpers ändert (nichtgeschlossener Prozeß) bzw. der Arbeitskörper einen Teil der Wärme auf „andere Körper" überträgt und sich deren thermodynamischer Zustand ändert (Kreisprozeß), als „*Kompensation*", so findet man experimentell, daß Wärme nicht ohne „Kompensation" vollständig in Arbeit, Arbeit dagegen ohne „Kompensation" vollständig in Wärme umgewandelt werden kann.

Aus diesem Grund verlaufen die natürlichen Prozesse einseitig.[1]) In einem abgeschlossenen System haben selbständig ablaufende Prozesse stets die Richtung, in der die potentiell mögliche Arbeit kleiner wird. Es wird z. B. niemals beobachtet, daß Wärme selbständig von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergeht. Befinden sich zwei Körper verschiedener Temperaturen in Wärmekontakt, so geht bis zum Temperaturausgleich Wärme vom wärmeren zum kälteren Körper über. Besteht zwischen zwei Körpern eine Temperaturdifferenz, so ist es möglich (s. Abschn. 3.8.), Arbeit zu gewinnen (die potentiell mögliche Arbeit). Der beim Wärmekontakt beider Körper verlaufende Prozeß hat also die Richtung, in der die potentiell mögliche Arbeit kleiner wird.

Der zweite Hauptsatz, der die bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme geltenden Gesetze (im Falle gewöhnlicher Systeme) ausdrückt, lautet: *Es gibt keine periodisch arbeitende Vorrichtung, die Wärme ohne „Kompensation" in Arbeit umwandelt (Perpetuum mobile zweiter Art). Hingegen existieren periodisch arbeitende Vorrichtungen, die Arbeit ohne „Kompensation" in Wärme umwandeln (rückwärts laufendes Perpetuum mobile zweiter Art).*[2]) Das

[1]) Wären die Umwandlungen von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme gleichberechtigt, d. h. die Umwandlung von Arbeit in Wärme ebenfalls mit einer „Kompensation" verbunden oder die Umwandlung von Wärme in Arbeit ebenfalls ohne „Kompensation" möglich, so gäbe es keine Einseitigkeit der natürlichen Prozesse. Im Falle eines Spinsystems sind die Umwandlungen in umgekehrter Richtung nicht gleichberechtigt; Arbeit kann nicht ohne Änderungen in der Umgebung in Wärme, Wärme aber ohne Änderungen in der Umgebung in Arbeit umgewandelt werden (s. Abschn. 10.3.).

[2]) Dagegen existiert kein rückwärts laufendes Perpetuum mobile erster Art (S. 35). Diese Aussage ist in der Formulierung des ersten Hauptsatzes nicht enthalten, weil sie auf die Existenz der inneren Energie eines Systems als einer eindeutigen Zustandsfunktion, also den Inhalt des ersten Hauptsatzes, keinen Einfluß hat. Ebensowenig berührt das Vorhandensein eines rückwärts laufenden Perpetuum mobile zweiter Art die Existenz, wohl aber das Anwachsen der Entropie (zweiter Teil des zweiten Hauptsatzes). Deshalb muß diese Aussage

bedeutet folgendes. Während man Wärme nicht ohne „Kompensation“ vollständig in Arbeit umwandeln kann (es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art), ist es möglich, Arbeit ohne „Kompensation“ vollständig in Wärme zu verwandeln (ein rückwärts laufendes Perpetuum mobile zweiter Art existiert). Man kann ohne Schwierigkeiten eine Maschine konstruieren, deren einzige Funktion Arbeitsaufwand und Erwärmung eines Reservoirs ist.[1])

Mit anderen Worten: Wird Wärme in Arbeit umgewandelt, indem während eines Kreisprozesses einem oder mehreren Körpern die positive Wärmemenge $Q = \oint \delta Q$ ($\delta Q > 0$) entzogen und die positive Arbeit W geleistet wird, so gilt stets

$$Q \underset{\rightarrow}{\geq} W$$

(der Pfeil bezeichnet die Richtung des Prozesses). Dagegen gilt bei der Umwandlung einer Arbeit W $(W > 0)$ in eine Wärmemenge Q immer

$$W \underset{\rightarrow}{=} Q.$$

Der zweite Hauptsatz enthält demnach die beiden unabhängigen Aussagen

$$Q \underset{\rightarrow}{\geq} W \quad \text{und} \quad W \underset{\rightarrow}{=} Q. \tag{3.1}$$

Wie wir zeigen werden, führt die erste dieser Aussagen im Falle von Gleichgewichtssystemen zur Existenz der Temperatur und einer neuen eindeutigen Zustandsfunktion, der Entropie. Beide Aussagen des zweiten Hauptsatzes zusammen ergeben den einseitigen Charakter der Entropieänderung bei natürlichen Prozessen in abgeschlossenen Systemen.

In den Abschnitten 3.3. und 3.4. werden wir zeigen, daß *die Entropie auf Grund des zweiten Hauptsatzes für jedes Gleichgewichtssystem existiert und bei beliebigen Prozessen in abgeschlossenen Systemen nicht abnimmt.*

Nach dem ersten Teil des zweiten Hauptsatzes ist es nicht möglich, mit Hilfe eines Kreisprozesses Wärme in Arbeit ohne „Kompensation“ umzuwandeln. Der Begriff der „Kompensation“ enthält gemäß seiner Definition zwei Elemente: *1.* den Übergang einer Wärmemenge vom Arbeitsstoff auf andere Körper und *2.* die Änderung des thermodynamischen Zustandes dieser anderen Körper. Für gewöhnliche Systeme unterscheiden sich die beiden Elemente der „Kompensation“ nicht voneinander, weil sich bei der Übertragung einer Wärmemenge vom Arbeitsstoff auf andere Körper automatisch deren thermodynamischer Zustand ändert. Wir werden jedoch sehen, daß die beiden Elemente der „Kompensation“ im Falle von Spinsystemen verschiedene Bedeutung haben. Wärme kann mit Hilfe eines Spinsystems durch einen Kreisprozeß vollständig in Arbeit umgewandelt werden, ohne daß eine Änderung des thermodynamischen Zustandes anderer Körper erfolgt. Bei der Umwandlung gibt der Arbeitsstoff aber notwendig einen Teil der Wärme an andere Körper ab. Diese Eigenschaft der Umwandlung von Wärme in Arbeit trifft sowohl für gewöhnliche als auch für Spinsysteme zu (gemeinsames Element der „Kompensation“). Daraus folgt, daß die Entropie für beide Arten von Gleichgewichtssystemen existiert.

---

in die Formulierung des zweiten Hauptsatzes (für gewöhnliche Systeme) aufgenommen werden. Wie man jedoch heute weiß, ist sie nicht immer richtig.

[1]) Während also der erste Hauptsatz aussagt, daß Wärme und Arbeit in quantitativer Hinsicht äquivalent sind, stellt der zweite Hauptsatz fest, daß sie es in qualitativer Hinsicht nicht sind.

Als THOMSON-PLANCKsches Perpetuum mobile zweiter Art bezeichnen wir eine periodisch arbeitende Vorrichtung, die allein durch Abkühlung eines Körpers ohne weitere Änderungen an anderen Körpern positive Arbeit erzeugt. Man kann das THOMSON-PLANCKsche Perpetuum mobile zweiter Art nicht durch gewöhnliche, wohl aber durch Spinsysteme realisieren. Eine Maschine, die ohne „Kompensation" ununterbrochen die Wärme eines Körpers in Arbeit umwandelt (Perpetuum mobile zweiter Art) gibt es jedoch weder für gewöhnliche noch für Spinsysteme.[1]) Ein rückwärts laufendes Perpetuum mobile zweiter Art existiert für gewöhnliche Systeme, jedoch nicht für Spinsysteme (s. Abschn. 10.3.).

Wir stellen uns nun die Aufgabe, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik analytisch zu formulieren, um danach seine Anwendungen betrachten zu können. Aus diesem Grund untersuchen wir ihn im einzelnen für Gleichgewichts- (quasistatische) und Nichtgleichgewichts- (nichtstatische) Prozesse.

Ausgehend vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, betrachten wir zunächst die Einteilung aller Prozesse in reversible und irreversible sowie ihren Zusammenhang mit Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsprozessen.

3.2. Reversible und irreversible Prozesse

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gestattet es, alle Prozesse in reversible und irreversible einzuteilen. Er sagt aus, daß keine Prozesse existieren, bei denen Wärme ohne „Kompensation" in Arbeit umgewandelt wird (nichtkompensierte Umwandlung von Wärme in Arbeit), während es Prozesse gibt, die nicht mit einer solchen Umwandlung verbunden sind. Das führt zur Einteilung der Prozesse, die in einem abgeschlossenen System möglich sind, in reversible und irreversible.

Ein Prozeß, bei dem ein System aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* übergeht, wird als *reversibel* bezeichnet, wenn der Übergang von *2* nach *1* nicht mit einer vollständigen Umwandlung von Wärme in Arbeit verbunden ist, er heißt *irreversibel*, wenn beim Übergang von *2* nach *1* eine nichtkompensierte Umwandlung von Wärme in Arbeit erfolgt. Jeder quasistatische Prozeß ist reversibel. Bei einem solchen Prozeß wird der Zustand in jedem Zeitpunkt vollständig durch die äußeren Parameter und die Temperatur bestimmt. Ändern sich also die genannten Parameter in der umgekehrten Richtung, so durchläuft das System in umgekehrter Richtung alle Zustände und gelangt in den Anfangszustand zurück, ohne in der Umgebung irgendwelche Änderungen zurückzulassen.

Beim Reibungsprozeß wird Arbeit ohne „Kompensation" in Wärme umgewandelt. Der umgekehrte Prozeß ist mit einer nichtkompensierten Umwandlung von Wärme in Arbeit verbunden. Daher sind Reibungsprozesse irreversibel. Da aber jeder quasistatische Prozeß reversibel ist, muß der Reibungsprozeß nichtstatisch sein.[2])

Die Entropie, die auf Grund des ersten Teils des zweiten Hauptsatzes („es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art") existiert, ist ein Maß für die Irreversibilität

---

[1]) Im Falle gewöhnlicher Systeme ist das Perpetuum mobile zweiter Art natürlich mit dem THOMSON-PLANCKschen Perpetuum mobile zweiter Art identisch.

[2]) Das entspricht unseren Vorstellungen über die Natur der mechanischen Reibung. Zwischen zwei sich berührenden Körpern tritt Reibung auf, wenn ihre Oberflächen nicht absolut glatt sind. Um die Körper gegeneinander zu verschieben, muß man eine endliche Kraft aufwenden, die die Unebenheiten der Oberflächen überwindet.

eines Prozesses, der in einem abgeschlossenen System stattfindet (s. Abschn. 3.6.). Aus der Eindeutigkeit der Entropie folgt, daß jeder irreversible Prozeß nichtstatisch ist.[1])

Wir betrachten nun einige Beispiele irreversibler Prozesse.

1. Der Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern mit verschiedenen Temperaturen ist ein irreversibler Prozeß, weil beim umgekehrten Vorgang dem kälteren Körper eine bestimmte Wärmemenge entzogen, ohne „Kompensation" in Arbeit umgewandelt und die Arbeit zur Vergrößerung der inneren Energie des wärmeren Körpers aufgewandt werden müßte (s. Abschn. 3.9.). Die Irreversibilität des betrachteten Prozesses ergibt sich auch daraus, daß er nichtstatisch ist.

2. Die Expansion eines Gases im Vakuum ist irreversibel, weil dabei keine Arbeit geleistet wird, während es nicht möglich ist, ein Gas ohne Arbeitsaufwand zu komprimieren. Die bei der Kompression zu leistende Arbeit würde zur Erwärmung des Gases führen. Damit es sich nicht erwärmt, müßte man ihm Wärme entziehen. Sollen in der Umgebung keine Änderungen zurückbleiben, so muß man diese Wärme in Arbeit verwandeln, was aber ohne „Kompensation" unmöglich ist.

3. Die Diffusion ist ein irreversibler Prozeß. In einem Behälter mögen sich zwei Gase befinden, die durch eine Wand voneinander getrennt sind. Entfernt man diese, so wird jedes Gas in das andere diffundieren. Um sie wieder voneinander zu trennen, muß man sie komprimieren. Soll dabei keine Erwärmung auftreten, so muß man ihnen Wärme entziehen. Damit aber in der Umgebung keine Änderungen zurückbleiben, müßte man diese Wärme ohne „Kompensation" in Arbeit umwandeln, was aber unmöglich ist.[2])

3.3. Zweiter Hauptsatz für quasistatische Prozesse. Entropie und absolute Temperatur

Da kein Perpetuum mobile zweiter Art existiert (erster Teil des zweiten Hauptsatzes), gibt es in der Nähe jedes Zustandes eines thermisch homogenen[3]) Gleichgewichtssystems solche Zustände, die adiabatisch unerreichbar sind (Caratheodory*sches* *Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit*).

Ein System möge quasistatisch aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* übergehen und dabei die positive Wärmemenge

$$Q = \int \delta Q \qquad (\delta Q > 0)$$

aufnehmen und die Arbeit W_1 leisten. Dann gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$Q = U_2 - U_1 + W_1 . \tag{3.2}$$

Nimmt man an, daß das System adiabatisch aus dem Zustand *2* in den Zustand *1* zurückkehren kann und dabei die Arbeit W_2 leistet, so folgt

$$0 = U_1 - U_2 + W_2 . \tag{3.3}$$

---

[1]) Siehe hierzu Abschn. 3.6.

[2]) Zur reversiblen Durchmischung von Gasen vgl. Aufgabe 31.

[3]) Als thermisch homogen bezeichnen wir ein System, dessen Teile einheitliche Temperatur besitzen (d. h. ein System ohne wärmeundurchlässige — adiabatische — Trennwände). Für ein thermisch inhomogenes System gilt das Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit im allgemeinen nicht (vgl. Aufgabe 33).

Addiert man (3.2) und (3.3), so findet man, daß während des gesamten Kreisprozesses auf Kosten der nichtkompensierten Umwandlung der Wärmemenge Q die Arbeit $W_1 + W_2$ geleistet wird; es gilt

$$Q = W_1 + W_2 > 0. \tag{3.4}$$

Da ein solcher Prozeß nach dem zweiten Hauptsatz nicht existiert, ist der Zustand *1* vom Zustand *2* aus adiabatisch unerreichbar.

Die physikalische Bedeutung des Prinzips der adiabatischen Unerreichbarkeit besteht darin, daß es für jedes Gleichgewichtssystem die Existenz einer Zustandsfunktion S sicherstellt, die sich bei quasistatischen adiabatischen Prozessen nicht ändert. Davon überzeugt man sich leicht durch die folgende Überlegung.

Offenbar kann man die Annahme, daß jedes Gleichgewichtssystem eine Temperatur t besitzt, als Prinzip der isothermen Unerreichbarkeit formulieren: Für ein Gleichgewichtssystem gibt es in der Nähe jedes Zustandes solche Zustände, die isotherm unerreichbar sind. Es ist nicht möglich, ein System aus einem Zustand mit der Temperatur $t = t_1$ isotherm in einen Zustand mit der Temperatur $t = t_2$ ($t_2 \neq t_1$) überzuführen. Dementsprechend bedeutet die Tatsache, daß ein System nicht quasistatisch-adiabatisch aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* gelangen kann, daß eine bestimmte Funktion S existiert, die sich bei quasistatischen adiabatischen Prozessen nicht ändert und die im Zustand *1* den Wert S_1 und im Zustand *2* den Wert $S_2 \neq S_1$ besitzt.

Im nächsten Abschnitt werden wir diese Folgerung aus dem Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit streng ableiten. Auf Grund des genannten Prinzips *besitzt die* PFAFF*sche Form (2.15) für* δQ, die nach dem ersten Hauptsatz kein vollständiges Differential ist, *im Falle quasistatischer Zustandsänderungen stets einen integrierenden Nenner* $\varphi(t)$, *der nur von der Temperatur des Systems abhängt:*

$$\frac{\delta Q}{\varphi(t)} = \mathrm{d}S.$$

Die Wahl der empirischen Temperatur beeinflußt dabei die Form, aber nicht die Zahlenwerte der Funktion $\varphi(t)$ (s. Abschn. 3.4.).

Mit der Bezeichnung $\varphi(t) = T$ erhält man

$$\frac{\delta Q}{T} = \mathrm{d}S. \tag{3.5}$$

Physikalisch bedeutet die Beziehung (3.5), daß für Gleichgewichtssysteme eine Zustandsfunktion S, die als *Entropie* bezeichnet wird, und eine nicht von der Thermometersubstanz abhängige Temperatur T (*absolute Temperatur*) existieren.

Da es kein Perpetuum mobile zweiter Art gibt, ist die Entropie S eine eindeutige Zustandsfunktion. Das bedeutet, daß $\oint \delta Q/T$ für jeden beliebigen quasistatischen Kreisprozeß verschwinden muß.

Davon überzeugt man sich wie folgt. Angenommen, die Entropie wäre nicht eindeutig, so müßte es zwei Adiabaten S_1 und S_2 geben, die sich schneiden. Wir betrachten einen Kreisprozeß, der aus der Isothermen *1—2* und den beiden sich schneidenden Adiabaten *2—3* und *3—1* besteht (s. Abb. 5a). Die dem Thermo-

staten auf der Isothermen *1* — *2* entzogene Wärmemenge $Q (Q > 0)$ wird bei einem Umlauf auf Grund des ersten Hauptsatzes vollständig in die Arbeit

$$W = Q = \oint \delta Q$$

umgewandelt. Das ist aber nach dem zweiten Hauptsatz nicht möglich.

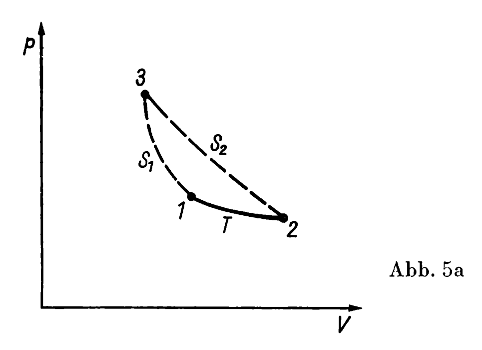


Abb. 5a

Aus der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art folgt also, daß sich Adiabaten nicht schneiden können, d. h., daß die Entropie eindeutig ist. Mathematisch wird das durch die Gleichung

$$\oint \mathrm{d}S = 0 \tag{3.6}$$

ausgedrückt.

Befindet sich der Arbeitskörper, der den Kreisprozeß ausführt, immer im Kontakt mit einem Thermostaten, so gilt auf Grund von (3.5) und (3.6)

$$W = Q = \oint \delta Q = T \oint \mathrm{d}S = 0,$$

d. h., die Arbeit beim isothermen Kreisprozeß ist gleich Null.[1])

Die Annahme, daß die Zustandsfunktion S (Entropie) für Gleichgewichtssysteme existiert, bildet den Inhalt des zweiten Hauptsatzes für quasistatische Prozesse.

Mathematisch wird der zweite Hauptsatz für quasistatische Prozesse durch die Gleichung

$$\frac{\delta Q}{T} = \mathrm{d}S$$

oder

$$\delta Q = T\,\mathrm{d}S \tag{3.7}$$

ausgedrückt. Die letzte Beziehung besitzt dieselbe Form wie der Ausdruck (1.3) für die infinitesimale Arbeit. Dabei ist die absolute Temperatur T ein intensiver Parameter der Wärmeübertragung (verallgemeinerte thermodynamische Kraft), während die Entropie S einen extensiven Parameter der Wärmeübertragung (verall-

[1]) Bei Benutzung nichtstatischer Prozesse kann die Arbeit W, die während eines Kreisprozesses gewonnen wird, negativ sein (vgl. Aufgabe 43).

gemeinerte Koordinate) darstellt. Wie bereits im Abschn. 1.4. erwähnt wurde, sind die Ausdrücke für die Größen δQ und δW einander ähnlich, da sie ihrer Natur nach verwandt sind. Beide Größen drücken nämlich eine Energiemenge aus, die ein System aufnimmt. Der zweite Hauptsatz für quasistatische Prozesse in integraler Form ist die Clausius*sche Gleichung*

$$\oint\limits_L \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{3.8}$$

3.4. Mathematische Begründung für die Existenz der Entropie und absoluten Temperatur

Im folgenden werden wir die im Abschn. 3.3. angegebenen Folgerungen aus dem Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit mathematisch begründen. Es wurde behauptet: Der Ausdruck für die Wärmemenge δQ bei quasistatischen Prozessen besitzt einen integrierenden Nenner, und unter den integrierenden Nennern μ gibt es einen, der nur von der Temperatur abhängt $[\mu = \varphi(t)]$. Die Wahl der empirischen Temperatur t beeinflußt die Form, aber nicht die Zahlenwerte von $\varphi(t)$.

1. Holonomität der Differentialform δQ. Wie wir sahen,[1] ist der Ausdruck für die Wärmemenge δQ eine lineare Differentialform in den vollständigen Differentialen der unabhängigen Variablen $t, a_1, a_2, \ldots, a_n$, d. h. eine Pfaffsche Form:

$$\delta Q = C_{a_1, a_2, \ldots, a_n} \,\mathrm{d}t + l_{a_1} \,\mathrm{d}a_1 + l_{a_2} \,\mathrm{d}a_2 + \ldots + l_{a_n} \,\mathrm{d}a_n. \tag{3.9}$$

Man teilt die Pfaffschen Formen

$$\delta \Pi_m = X_1 \,\mathrm{d}x_1 + X_2 \,\mathrm{d}x_2 + \ldots + X_m \mathrm{d}x_m \tag{3.10}$$

(die Größen $X_1, X_2, \ldots, X_m$ sind Funktionen der unabhängigen Variablen $x_1, x_2, \ldots, x_m$) in zwei Klassen ein, die sich durch bestimmte Eigenschaften wesentlich voneinander unterscheiden.

Die Pfaffschen Formen, die den vollständigen Differentialen bestimmter Funktionen der unabhängigen Veränderlichen gleich oder proportional sind, bilden die erste Klasse. Sie besitzen einen integrierenden Faktor $\mu(x_1, x_2, \ldots, x_m)$, so daß das Produkt von $\delta\Pi_m$ mit $\mu(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ gleich dem vollständigen Differential einer Funktion $\Phi(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ ist:

$$\mu(x_1, x_2, \ldots, x_m)\,(X_1 \mathrm{d}x_1 + X_2 \mathrm{d}x_2 + \ldots + X_m \mathrm{d}x_m) = \\ = \mathrm{d}\Phi(x_1, x_2, \ldots, x_m).$$

Die Pfaffschen Formen, die vollständigen Differentialen weder gleich noch proportional sind, also keinen integrierenden Faktor besitzen, bilden die zweite Klasse.

Pfaffsche Formen, die einen integrierenden Faktor besitzen, heißen holonom und solche, die keinen integrierenden Faktor besitzen, nichtholonom.

Ist die Zahl m der Variablen gleich 2, so existiert immer ein integrierender Faktor. Pfaffsche Formen mit zwei unabhängigen Variablen sind also stets holonom (vgl. Aufgabe 36). Pfaffsche Formen mit $m > 2$ können je nach Art der Faktoren

[1] Siehe Abschn. 2.2., Gl. (2.15).

$X_1, X_2, \ldots, X_m$, die bei den Differentialen von $x_1, x_2, \ldots, x_m$ stehen, holonom oder nichtholonom sein.

Im folgenden geben wir Bedingungen an, denen die Koeffizienten $X_1, X_2, \ldots, X_m$ genügen, wenn eine PFAFFsche Form holonom ist. Die PFAFFsche Form mit $m = 3$ lautet

$$\delta \Pi_3 = X_1 \mathrm{d}x_1 + X_2 \mathrm{d}x_2 + X_3 \mathrm{d}x_3. \tag{3.11}$$

Ist $\delta\Pi_3$ holonom, so gilt

$$\mu(x_1, x_2, x_3)\,(X_1 \mathrm{d}x_1 + X_2 \mathrm{d}x_2 + X_3 \mathrm{d}x_3) = \mathrm{d}\Phi(x_1, x_2, x_3) = $$
$$= \frac{\partial \Phi}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_3}\mathrm{d}x_3.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = \mu\, X_1, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} = \mu\, X_2, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} = \mu\, X_3$$

und, da die gemischten Ableitungen von Φ nach beliebigen Variablenpaaren gleich sind,

$$\frac{\partial}{\partial x_2}(\mu\, X_1) = \frac{\partial}{\partial x_1}(\mu X_2),$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3}(\mu\, X_2) = \frac{\partial}{\partial x_2}(\mu X_3),$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1}(\mu\, X_3) = \frac{\partial}{\partial x_3}(\mu X_1).$$

Aus diesen Gleichungen eliminieren wir die Funktion Φ, indem wir die erste Gleichung mit X_3, die zweite mit X_1 und die dritte mit X_2 multiplizieren und die so erhaltenen Beziehungen addieren. Als notwendige Bedingung dafür, daß die PFAFFsche Form (3.11) holonom ist, ergibt sich

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0. \tag{3.12}$$

Diese Gleichung läßt sich auch in der Form

$$(\mathfrak{Z}, \operatorname{rot} \mathfrak{Z}) = 0 \tag{3.13}$$

schreiben, wobei $\mathfrak{Z}$ der Vektor mit den Komponenten X_1, X_2 und X_3 ist.

Diese Bedingung ist nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend: Ist sie erfüllt, so ist die PFAFFsche Form (3.11) holonom.

Für die Holonomität der PFAFFschen Form (3.10) ist im allgemeinen Fall einer beliebigen Zahl von Variablen ($m > 3$) notwendig, daß je drei der Funktionen X_i der Identität

$$(\mathfrak{Z}, \operatorname{rot} \mathfrak{Z}) = 0$$

genügen, wobei die drei betrachteten Funktionen X_i die Komponenten des Vektors $\mathfrak{X}$ bilden.

Setzt man die PFAFFsche Form (3.11) gleich Null, so erhält man die PFAFFsche Gleichung

$$\delta\Pi_3 = 0. \tag{3.14}$$

Ist die PFAFFsche Form (3.11) holonom, d. h. $\mu\,\delta\Pi_3 = \mathrm{d}\Phi(x_1, x_2, x_3)$, so existiert ein Integral von (3.14) in der Form einer einparametrigen Flächenschar im Raum x_1, x_2, x_3:

$$\Phi(x_1, x_2, x_3) = C. \tag{3.15}$$

Solche Flächen bezeichnet man in Anlehnung an die Thermodynamik als Adiabatenflächen.[1] Genügen die Koeffizienten X_1, X_2, X_3 bestimmten Bedingungen, so schneiden sich die einzelnen Adiabatenflächen nicht.[2]

Bewegt man sich in diesem Fall, von einem vorgegebenen Punkt ausgehend, auf einer Adiabatenfläche, so ist es unmöglich, die Integralfläche, die den Ausgangspunkt enthält, zu verlassen. In der Umgebung jedes Punktes gibt es also solche — auf anderen Integralflächen liegende — Punkte, die adiabatisch, d. h. ohne daß die vorgegebene Integralfläche verlassen wird, unerreichbar sind.

Man zeigt leicht, daß man auch umgekehrt schließen kann: Gibt es in der Umgebung eines vorgegebenen Zustandes solche Zustände, die durch eine der PFAFFschen Gleichung $\delta\Pi_3 = 0$ genügende Zustandsänderung vom vorgegebenen Zustand aus nicht erreicht werden können, so ist die PFAFFsche Form $\delta\Pi_3$ holonom.

In der Umgebung eines beliebigen Punktes möge es solche geben, die von ihm aus nicht mit Hilfe der PFAFFschen Gleichung (3.14)

$$\delta\Pi_3 \equiv X_1\mathrm{d}x_1 + X_2\mathrm{d}x_2 + X_3\mathrm{d}x_3 = 0$$

erreichbar sind. Dann vermittelt (3.14) einen Zusammenhang zwischen den Veränderlichen x_1, x_2, x_3, der eine einparametrige Schar sich nicht schneidender Flächen $\Phi(x_1, x_2, x_3) = C$ darstellt, so daß man tatsächlich nicht von einem beliebigen Punkt auf einer Adiabatenfläche ($C = C_1$) beliebige Punkte auf anderen Adiabatenflächen ($C = C_2$, C_3, ...) erreichen kann.

---

[1]) Die PFAFFsche Gleichung $\delta\Pi_m = 0$ ist der Adiabatenbedingung $\delta Q = 0$ analog.

[2]) Das ist immer dann der Fall, wenn mindestens einer der Koeffizienten X_1, X_2, X_3 in keinem Punkt des Variabilitätsgebiets D von x_1, x_2, x_3 gleich Null wird. Andernfalls können sich die Adiabatenflächen schneiden, und die Funktion $\Phi(x_1, x_2, x_3)$ kann folglich mehrdeutig sein. Die Tatsache, daß sich die einzelnen Flächen $\Phi(x_1, x_2, x_3) = C$ nicht schneiden, entspricht der adiabatischen Unerreichbarkeit, stellt aber noch keine Aussage über die Eindeutigkeit der Funktion $\Phi(x_1, x_2, x_3)$ dar. Es ist möglich, daß kein einziger der Koeffizienten X_1, X_2, X_3 im Gebiet D gleich Null wird, die einzelnen Flächen der Schar $\Phi(x_1, x_2, x_3) = C$ sich also nicht schneiden, die Funktion $\Phi(x_1, x_2, x_3)$ aber dennoch mehrdeutig ist. Dieser Fall tritt ein, wenn das Gebiet D zweifach zusammenhängend ist.

Im Falle der PFAFFschen Form für δQ ist D der Raum der Zustände realer Systeme, der einfach zusammenhängend ist, da die Entropie, wie wir im Abschn. 3.3. sahen, auf Grund des zweiten Hauptsatzes eindeutig ist.

Der differentielle Zusammenhang zwischen den Veränderlichen x_1, x_2, x_3 wird also durch die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \mathrm{d}x_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \mathrm{d}x_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} \mathrm{d}x_3 = 0 \tag{3.15a}$$

beschrieben. Folglich sind die Koeffizienten bei $\mathrm{d}x_i$ in (3.14) und (3.15 a) einander proportional:

$$\mu(X_1 \mathrm{d}x_1 + X_2 \mathrm{d}x_2 + X_3 \mathrm{d}x_3) \equiv$$
$$\equiv \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \mathrm{d}x_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \mathrm{d}x_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} \mathrm{d}x_3 = \mathrm{d}\Phi(x_1, x_2, x_3) .$$

Diese Beziehung bedeutet, daß $\delta \Pi_3$ holonom ist.[1])

Im Falle einer nichtholonomen PFAFFschen Form, in dem die Integrabilitätsbedingung (3.13) nicht erfüllt ist, besitzt die PFAFFsche Gleichung (3.14) keine Integrale in Form von Flächenscharen, sondern in Form eindimensionaler Mannigfaltigkeiten (Linien im Raum x_1, x_2, x_3). Diese hängen von einer beliebigen Funktion φ und einem beliebigen Parameter C ab:

$$\psi(x_1, x_2, x_3) = 0, \quad x_2 = \varphi(x_1, C). \tag{3.16}$$

Man kann also durch zwei beliebige Punkte stets eine Integralkurve legen (vgl. Aufgabe 37).

Jeder Punkt ist somit im betrachteten Fall von jedem anderen Punkt aus adiabatisch ($\delta \Pi_m = 0$) erreichbar. Ist die PFAFFsche Form nichtholonom, so gibt es demnach keine adiabatisch unerreichbaren Punkte.

Da wegen der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art in der Umgebung jedes Zustandes adiabatisch unerreichbare Zustände existieren, ist die PFAFFsche Form (3.9) für δQ also immer holonom, d. h. besitzt immer einen integrierenden Faktor.

2. Existenz der Entropie. Wir zeigen nun, daß es unter den integrierenden Faktoren der PFAFFschen Form für δQ einen gibt, der nur von der Temperatur abhängt und die Entropie des Systems bestimmt.

Dazu betrachten wir zwei Teilsysteme, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dabei werde der Zustand des ersten Teilsystems durch die Parameter t, a_1, a_2, ..., a_n, der des zweiten Teilsystems durch die Parameter t, b_1, b_2, ..., b_m und der des Gesamtsystems durch die Parameter t, a_1, ..., a_n, b_1, ..., b_m bestimmt.

Bei einem quasistatischen Prozeß möge das Gesamtsystem die Wärmemenge δQ aufnehmen, wobei auf die Teilsysteme die Wärmemengen δQ_1 und δQ_2 entfallen. Es gilt also

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 . \tag{3.17}$$

Nach den bewiesenen Sätzen sind die Ausdrücke für alle angegebenen Wärmemengen holonom. Sie lassen sich also in der Form

$$\delta Q_1 = \lambda_1 \mathrm{d}\sigma_1, \quad \delta Q_2 = \lambda_2 \mathrm{d}\sigma_2, \quad \delta Q = \lambda \, \mathrm{d}\sigma \tag{3.18}$$

---

[1]) Analog kann man die Behauptung für den allgemeinen Fall $m > 3$ beweisen.

schreiben, wobei

$$\lambda_1 = \lambda_1(t, a_1, \dots, a_n),$$
$$\lambda_2 = \lambda_2(t, b_1, \dots, b_m),$$
$$\lambda = \lambda(t, a_1, \dots, a_n, b_1, \dots, b_m)$$

die entsprechenden integrierenden Nenner sind.

Die Funktionen σ_1 bzw. σ_2 sind Zustandsfunktionen des ersten bzw. zweiten Systems. Sie können als unabhängige Parameter gewählt werden (z. B. an Stelle von a_1 bzw. b_1), so daß die Beziehungen

$$\lambda_1 = \lambda_1(t, \sigma_1, a_2, \dots, a_n),$$
$$\lambda_2 = \lambda_2(t, \sigma_2, b_2, \dots, b_m),$$
$$\lambda = \lambda(t, \sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, b_2, \dots, b_m),$$
$$\sigma = \sigma(t, \sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, b_2, \dots, b_m)$$

und

$$d\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial t}\,dt + \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1}\,d\sigma_1 + \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2}\,d\sigma_2 + \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial\sigma}{\partial a_i}\,da_i + \sum_{k=1}^{m}\frac{\partial\sigma}{\partial b_k}\,db_k \tag{3.19}$$

gelten.

Setzt man (3.18) in (3.17) ein, so ergibt sich andererseits

$$d\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda}\,d\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda}\,d\sigma_2. \tag{3.20}$$

Durch Vergleich von (3.19) mit (3.20) erhält man die Beziehungen $\partial\sigma/\partial\sigma_1 = \lambda_1/\lambda$ und $\partial\sigma/\partial\sigma_2 = \lambda_2/\lambda$, während die Koeffizienten bei dt, $da_2, \dots, da_n$, $db_2, \dots, db_m$ in (3.19) verschwinden müssen. Setzt man die gemischten Ableitungen von σ unter Verwendung dieser Ergebnisse gleich, so findet man

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0, \tag{3.21}$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0, \tag{3.22}$$

$$\frac{\partial}{\partial b_k}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial b_k}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0, \tag{3.23}$$

$$i = 2, \dots, n; \quad k = 2, \dots, m.$$

Aus (3.21) folgt, daß die Abhängigkeit der Größen λ_1, λ_2 und λ von t nur die Form

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &= \varphi(t) f_1(\sigma_1, a_2, \dots, a_n), \\ \lambda_2 &= \varphi(t) f_2(\sigma_2, b_2, \dots, b_m), \\ \lambda &= \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2, a_2, \dots, a_n, b_2, \dots, b_m) \end{aligned}\right\} \tag{3.24}$$

haben kann. Dabei ist $\varphi(t)$ eine beliebige Funktion von t. Da λ_1 nicht von den b_k und λ_2 nicht von den a_i abhängt, muß wegen (3.22) und (3.23) λ unabhängig von den a_i und b_k, λ_1 unabhängig von den a_i und λ_2 unabhängig von den b_k sein.

Mit Hilfe von (3.24) folgt also

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &= \varphi(t) f_1(\sigma_1), \\ \lambda_2 &= \varphi(t) f_2(\sigma_2), \\ \lambda &= \varphi(t) f(\sigma_1, \sigma_2). \end{aligned}\right\} \tag{3.25}$$

Die Funktionen $f_1(\sigma_1)$, $f_2(\sigma_2)$ und $f(\sigma_1, \sigma_2)$ sind beliebig, da nach einem mathematischen Satz mit λ_1 auch das Produkt aus λ_1 und einer beliebigen Funktion $\psi(\sigma_1)$ ein integrierender Nenner der Differentialform δQ_1 ist.[1])

Unter den unendlich vielen integrierenden Nennern gibt es insbesondere solche, für die $f_1(\sigma_1) = f_2(\sigma_2) = 1$ gilt, die also nur von der Temperatur abhängen. In diesem Fall haben wir

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \varphi(t)$$

und

$$\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \varphi(t). \tag{3.26}$$

Damit ist gezeigt, daß es einen integrierenden Nenner der Differentialform δQ gibt, der nur von der Temperatur abhängt.

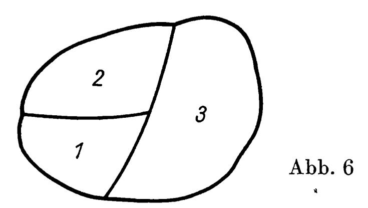


Abb. 6

Wir betrachten drei Teilsysteme, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (s. Abb. 6). Nach den bewiesenen Sätzen gilt für je zwei Systeme

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \varphi(t), \qquad \lambda_2 = \lambda_3 = \varphi(t), \qquad \lambda = \lambda_3 = \varphi(t)$$

und folglich $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = \varphi(t)$ (λ bezieht sich auf das aus *1* und *2* zusammengesetzte System).

Die durch die Gleichungen

$$\frac{\delta Q_1}{\varphi(t)} = \mathrm{d}S_1$$

und

$$\frac{\delta Q_2}{\varphi(t)} = \mathrm{d}S_2$$

[1]) Davon kann man sich leicht folgendermaßen überzeugen. Aus $\delta Q/\lambda_1 = \mathrm{d}\sigma_1$ folgt $\delta Q/\lambda_1\, \psi(\sigma_1) = \mathrm{d}\sigma_1/\psi(\sigma_1) = \mathrm{d}\bar{\sigma}_1$ mit $\bar{\sigma}_1 = \int \mathrm{d}\sigma_1/\psi(\sigma_1)$. Folglich ist $\bar{\lambda}_1 = \lambda_1\, \psi(\sigma_1)$ ebenfalls ein integrierender Nenner.

definierten Funktionen S_1 und S_2 sind die Entropien der beiden Teilsysteme.
Dividiert man (3.17) durch $\varphi(t)$, so wird

$$\frac{\delta Q}{\varphi(t)} = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = \mathrm{d}(S_1 + S_2) = \mathrm{d}S.$$

Dabei ist $S = S_1 + S_2$ die Entropie des Gesamtsystems, die sich damit als Summe aus den Entropien der Teilsysteme erweist. *Die Entropie ist somit eine additive Größe.*

3. Absolute thermodynamische Temperaturskala. Bisher benutzten wir die empirische Temperatur t, die wir durch die Änderung eines Parameters (z. B. durch die Ausdehnung) irgendeiner Thermometersubstanz (Quecksilber, Alkohol usw.) bestimmten. Wir wiesen bereits darauf hin, daß Thermometer mit verschiedenen Thermometersubstanzen außer bei den Fixpunkten (0 °C und 100 °C) verschiedene Temperaturen anzeigen. Daher ist diese Bestimmung der Temperatur, die ein objektives Maß für die Intensität der Wärmebewegung darstellt, willkürlich und unbefriedigend.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gestattet es, diese Unzulänglichkeit zu vermeiden und eine absolute thermodynamische Temperaturskala zu definieren, die nicht von der Thermometersubstanz abhängt. Da der integrierende Nenner $\varphi(t)$ des Ausdrucks für die Wärmemenge δQ nur durch die Temperatur bestimmt wird, kann er als deren Maß benutzt werden. Die Temperatur $T = \varphi(t)$ ist dann, wie wir zeigen werden, in dem Sinne absolut, daß zwar die Form der Funktion $\varphi(t)$, nicht aber ihr numerischer Wert von der Wahl der empirischen Temperatur t abhängt.

Wir suchen zunächst einen Zusammenhang zwischen der absoluten und der empirischen Temperatur. Der Zustand eines einfachen Systems werde durch den äußeren Parameter a und die absolute Temperatur $T = \varphi(t)$ bestimmt, wobei die empirische Temperatur t mit Hilfe eines Parameters irgendeiner Thermometersubstanz gemessen wird. Dann gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$\delta Q = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$$

und nach dem zweiten Hauptsatz

$$\frac{\delta Q}{T} = \mathrm{d}S.$$

Man erhält

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \mathrm{d}a}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T \mathrm{d}a.$$

Daraus ergibt sich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]$$

und

$$\frac{\partial}{\partial a}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a\right\}=\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T+A\right]\right\}$$

oder

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a=\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T+A. \tag{3.27}$$

Wegen $T=\varphi(t)$ gilt $t=\psi(T)$ und

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t+A,$$

woraus

$$\frac{\mathrm{d}T}{T}=\frac{\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a\mathrm{d}t}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t+A}$$

folgt. Durch Integration erhält man

$$\ln\frac{T}{T_0}=\int\limits_{t_0}^{t}\frac{\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a\mathrm{d}t}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t+A}=I,\qquad \frac{T}{T_0}=\mathrm{e}^I$$

oder

$$T=T_0\,\mathrm{e}^I. \tag{3.28}$$

Dabei sind T und T_0 die absoluten Temperaturen, die den empirischen Temperaturen t und t_0 entsprechen. Durch die Wahl von T_0 wird die Gradeinteilung bestimmt.

Aus (3.28) folgt, daß sich das Vorzeichen der Temperatur T beim quasistatischen Übergang eines Systems aus einem Zustand in einen anderen nicht ändern kann. Es ist entweder immer positiv oder immer negativ. Eine Aussage der Form, daß die absolute Temperatur positiv bzw. negativ sein muß, läßt sich jedoch nicht beweisen. Das Vorzeichen von T wird durch eine Zusatzbedingung bestimmt; diese hängt mit der Frage zusammen, wie man höhere bzw. tiefere Temperaturen definiert. Man nimmt an, daß die Temperatur eines Systems zunimmt, wenn ihm bei konstanten äußeren Parametern Wärme zugeführt wird, d. h. die spezifische Wärme C_a der Bedingung $C_a=(\partial U/\partial T)_a>0$ genügt.[1] Wie wir im Abschn. 7.3.

[1]) Auf Grund dieser Zusatzbedingung kann der zweite Hauptsatz der Thermodynamik im Falle nichtstatischer Prozesse als *Satz über die Entropiezunahme* formuliert werden (s. Abschn. 3.6.).

zeigen werden, ergibt sich daraus, daß die absolute Temperatur im Falle „gewöhnlicher" Systeme positiv ist ($T > 0$).

Man kann die Formel (3.28), die die absolute Temperatur definiert, auch in einer anderen Form darstellen. Die zur empirischen Temperatur t_1 gehörende absolute Temperatur T_1 hat den Wert

$$T_1 = T_0 \, e^{I_1}$$

mit

$$I_1 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a dt}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t + A} .$$

Daraus folgt

$$T_1 - T_0 = T_0(e^{I_1} - 1) . \tag{3.29}$$

Dividiert man (3.28) durch (3.29), so erhält man

$$\frac{T}{T_1 - T_0} = \frac{e^I}{e^{I_1} - 1}$$

oder

$$T = (T_1 - T_0) \frac{e^I}{e^{I_1} - 1} . \tag{3.30}$$

Wir wählen die Temperaturskala so, daß der Differenz $t_1 - t_0 = 100$ °C zwischen den Fixpunkten die Differenz $T_1 - T_0 = 100$ °K entspricht. Es gilt dann

$$T = 100 \frac{e^I}{e^{I_1} - 1} . \tag{3.31}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung kann man die absolute Temperatur T aus einer vorgegebenen empirischen Temperatur berechnen.

Wir zeigen nun noch, daß die so bestimmte absolute Temperatur nicht von der Wahl der Thermometersubstanz abhängt. Dazu betrachten wir neben der empirischen Temperatur t eine zweite empirische Temperatur τ; es gilt $\tau = \tau(t)$. Die absolute Temperatur Θ, die sich aus der empirischen Temperatur τ ergibt, hat (falls man die Differenz zwischen den Fixpunkten ebenfalls $\Theta_1 - \Theta_0 = 100$ grd wählt) den Wert

$$\Theta = 100 \frac{e^{I_\tau}}{e^{I_{1\tau}} - 1}$$

mit

$$I_\tau = \int\limits_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a \mathrm{d}\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} = \int\limits_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\tau} \mathrm{d}\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t + A} = I,$$

$$I_{1\tau} = \int\limits_{\tau_0}^{\tau_1} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial \tau}\right)_a \mathrm{d}\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau + A} = \int\limits_{t_0}^{t_1} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\tau} \mathrm{d}\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t + A} = I_1 .$$

Daraus folgt aber bereits

$$\Theta = T .$$

Die absolute Temperatur hängt also nicht von der Wahl der Thermometersubstanz ab.

Als Thermometersubstanz können wir ein ideales Gas wählen, auf das ein allseitiger Druck ausgeübt wird, so daß $A = p$, $a = V$ ist; ferner gilt $p = p_0(1 + \alpha t)$, wobei $\alpha = 1/273{,}16$ und t die Temperatur in der CELSIUS-Skala sind. Außerdem haben wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = 0 .$$

Die Integrale I und I_1 werden damit zu

$$I = \int\limits_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \mathrm{d}t}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t + p} = \int\limits_{t_0}^{t} \frac{\alpha \, \mathrm{d}t}{1 + \alpha t} = \ln \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0} ,$$

$$I_1 = \ln \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0} .$$

Setzt man diese Ausdrücke in (3.31) ein, so erhält man

$$T = 100 \frac{1 + \alpha t}{\alpha(t_1 - t_0)}$$

und mit $t_1 - t_0 = 100$ grd

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273{,}16 + t .$$

Die absolute Temperatur stimmt also mit der in der KELVIN-Skala gemessenen Gastemperatur überein. Der absolute Nullpunkt $T = 0$ °K ist in der CELSIUS-Skala $t = -273{,}16$ °C.

3.5. Grundgleichung der Thermodynamik für quasistatische Prozesse. Berechnung der Entropie

Auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für quasistatische Prozesse existiert eine eindeutige Zustandsfunktion, die Entropie, deren physikalische Bedeutung wir im folgenden diskutieren wollen.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik für quasistatische Prozesse lautet [vgl. Gl. (3.7)]

$$\delta Q = T\,\mathrm{d}S.$$

Mit Hilfe der Beziehung (3.7) und des ersten Hauptsatzes

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$$

ergibt sich die *Grundgleichung der Thermodynamik für quasistatische Prozesse*:

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i, \tag{3.32}$$

von der man bei der Untersuchung von Gleichgewichtssystemen stets ausgeht.

Mit Hilfe von (3.32) erhält man für die Entropieänderung beim quasistatischen Übergang aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* den allgemeinen Ausdruck

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i}{T}. \tag{3.33}$$

Wie man sieht, kann die Entropie nicht allein mit Hilfe der Grundgleichung (3.32) bestimmt werden. Man kann zwar die Entropieänderung, nicht aber die Entropie selbst berechnen. Bei der Bestimmung von $S_2 - S_1$ müssen die thermischen Zustandsgleichungen

$$A_i = A_i(T, a_1, \ldots, a_n), \quad i = 1, 2, \ldots, n$$

und die kalorische Zustandsgleichung

$$U = U(T, a_1, \ldots, a_n)$$

bekannt sein. Sie lauten für 1 Mol eines einatomigen idealen Gases

$$pV = RT$$

und

$$U = C_V T + U_0.$$

Ein Mol eines idealen Gases erfährt also die Entropieänderung

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{C_V\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V}{T} = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{3.34}$$

Seine Entropie S ergibt sich daraus zu

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \tag{3.35}$$

mit

$$S_0 = S_1 - C_V \ln T_1 - R \ln V_1 . \tag{3.36}$$

Für ν Mole eines idealen Gases findet man die Entropie

$$S = \nu(C_V \ln T + R \ln V + S_0) . \tag{3.37}$$

Dieser Ausdruck zeigt im betrachteten Spezialfall, daß die Entropie additiv, also der Teilchenzahl des Systems proportional ist.

Aus der Beziehung (3.37) geht ferner hervor, daß die Entropie durch den ersten und zweiten Hauptsatz nur bis auf die Konstante νS_0, die von der Molzahl — und somit der Teilchenzahl — abhängt, bestimmt wird.

Ein Gemisch idealer Gase kann mit Hilfe semipermeabler Wände reversibel ohne Wärmezufuhr und Arbeitsaufwand, d. h. ohne Entropieänderung, in seine Komponenten zerlegt werden (vgl. Aufgabe 31). Daraus folgt das Gibbssche Theorem, nach dem die Entropie eines Gemisches idealer Gase gleich der Summe aus den Entropien der Komponenten ist, wenn man voraussetzt, daß jede Komponente dasselbe Volumen wie das Gemisch einnimmt.

Das Gibbssche Theorem gilt nicht für ein Gemisch aus identischen Gasen. Berücksichtigt man diese Tatsache nicht, so kommt man zu dem Ergebnis, daß sich die Entropie nicht nur bei der Diffusion verschiedener Gase, sondern auch bei der Selbstdiffusion ändert (Gibbssches Paradoxon). Wir stellen uns dabei vor, daß sich in den beiden Hälften eines Behälters, die durch eine Wand voneinander getrennt sind, vor Beginn der Selbstdiffusion, die nach der Entfernung der Trennwand einsetzt, identische Gase befinden.

Das Gibbssche Paradoxon stellt sich sofort als nur scheinbar heraus, wenn man das Gibbssche Theorem gemäß dem zweiten Hauptsatz durch den Satz ergänzt, daß die Entropie eines Gemisches aus idealen Gasen gleich der Summe aus den Entropien der Komponenten ist, von denen jede dasselbe Volumen wie das Gemisch einnimmt, vermindert um die Größe $2\nu R \ln 2$ (ν ist die Zahl der Mole in jedem Teil). Zu den Einzelheiten vgl. Aufgabe 38, wo gezeigt wird, daß die verbreitete Meinung, das Gibbssche Paradoxon sei im Rahmen der Thermodynamik nicht vollständig erklärbar, falsch ist.

Wir untersuchen nun die physikalische Bedeutung der Entropie. Sie ist keine anschauliche Größe. Man kann sie zwar berechnen, aber nicht wie Temperatur oder Volumen unmittelbar experimentell bestimmen. Es gibt kein Gerät, mit dem man die Entropie messen könnte.

Besonders deutlich erkennt man ihre physikalische Bedeutung bei der Analyse nichtstatischer Prozesse. Man findet, daß die Entropieänderung ein Maß für die Irreversibilität solcher Prozesse in abgeschlossenen Systemen darstellt und ihre Richtung angibt. Diese Gesichtspunkte werden im nächsten Abschnitt untersucht.

In gewissem Grad erkennt man die physikalische Bedeutung der Entropie jedoch auch schon bei der Untersuchung quasistatischer Prozesse. Dazu stellen wir über den Inhalt der Gleichung

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T},$$

die das Differential der Entropie bestimmt, die folgende Überlegung an.

Auf Grund des ersten Hauptsatzes ist der Ausdruck für die infinitesimale Wärmemenge δQ kein vollständiges Differential (vgl. Aufgabe 14). Das bedeutet physikalisch, daß die Wärmemenge, die für den Übergang aus einem Zustand in einen anderen erforderlich ist, vom Weg (d. h. von den Bedingungen des Übergangs) abhängt.

Wir betrachten die Übergänge eines Systems aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* längs der Wege *I* bzw. *II* (Abb. 7) und zerlegen sie in Elemente, auf denen das

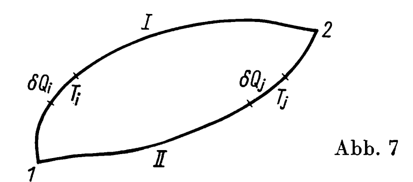


Abb. 7

System jeweils bei der Temperatur T die Wärmemenge δQ aufnimmt. Für die Übergänge von *1* nach *2* längs *I* bzw. *II* sind die Wärmemengen

$$Q_I = \int_{(I)} \delta Q \quad \text{bzw.} \quad Q_{II} = \int_{(II)} \delta Q$$

erforderlich, wobei im allgemeinen

$$Q_I \neq Q_{II}$$

gilt. Dagegen sind die Summen der reduzierten Wärmen $\delta Q/T$ auf Grund des zweiten Hauptsatzes für die Übergänge längs der Wege *I* und *II* gleich:

$$\int_{(I)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(II)} \frac{\delta Q}{T}. \tag{3.38}$$

Es existiert also eine eindeutige Zustandsfunktion, die Entropie, deren Änderung durch das Integral (3.38) bestimmt wird. Es gilt

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Vom Standpunkt der Statistik wird die Entropie eines Systems in einem vorgegebenen Zustand durch die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W dieses Zustandes bestimmt:[1])

$$S = k \ln W + \text{const.} \tag{3.39}$$

Dabei bedeutet k die Boltzmann-Konstante. In einem abgeschlossenen System ändert sich die Entropie deshalb einseitig (s. Abschn. 3.6.), weil das System von einem weniger wahrscheinlichen in einen wahrscheinlicheren Zustand übergeht.

[1]) Vgl. Aufgabe 41.

3.6. Zweiter Hauptsatz für nichtstatische Prozesse

Der Inhalt des zweiten Hauptsatzes für quasistatische Prozesse wird durch die Feststellung ausgedrückt, daß für Gleichgewichtssysteme eine eindeutige Zustandsfunktion, die Entropie S, existiert.

Im folgenden formulieren wir den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für nichtstatische (irreversible) Prozesse.

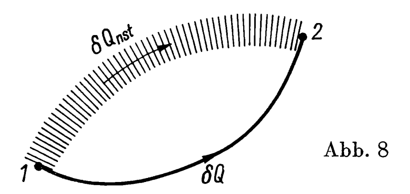


Abb. 8

Wir betrachten zwei infinitesimal benachbarte Gleichgewichtszustände *1* und *2* (Abb. 8). Das System möge bei einem nichtstatischen Übergang[1]) von *1* nach *2* aus einem Thermostaten die Wärmemenge δQ_{nst} aufnehmen und die Arbeit δW_{nst} leisten. Nach dem ersten Hauptsatz gilt dann

$$\delta Q_{\text{nst}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\text{nst}}. \tag{3.40}$$

Bei einem quasistatischen Übergang von *1* nach *2* möge das System dem Thermostaten die Wärmemenge δQ entziehen und die Arbeit δW leisten, so daß die Beziehung

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W \tag{3.41}$$

besteht. Der zuerst betrachtete Übergang ist irreversibel. Deshalb kann das System nicht ohne „Kompensation" in den Anfangszustand zurückgeführt werden. Der zweite Übergang ist reversibel, so daß das System in den Anfangszustand zurückkehren kann, ohne in der Umgebung Änderungen zurückzulassen. Für den so entstehenden Kreisprozeß erhält man durch Subtraktion der Gl. (3.41) von (3.40) die Beziehung

$$\delta Q_{\text{nst}} - \delta Q = \delta W_{\text{nst}} - \delta W. \tag{3.42}$$

Die Differenz (3.42) kann nicht gleich Null sein, denn sonst könnte man den irreversiblen Übergang von *1* nach *2* auf reversiblem Wege (durch Abgabe der Wärmemenge $\delta Q = \delta Q_{\text{nst}}$ an den Thermostaten und Leistung der Arbeit $\delta W = \delta W_{\text{nst}}$) rückgängig machen, ohne in der Umgebung Änderungen zurückzulassen.

Ebensowenig kann die Differenz (3.42) positiv sein, da dann das System beim betrachteten Kreisprozeß, der aus dem irreversiblen Übergang von *1* nach *2* und dem quasistatischen Übergang von *2* nach *1* zusammengesetzt ist, allein auf Kosten der positiven Wärmemenge $\delta Q_{\text{nst}} - \delta Q$ des Thermostaten ohne jede „Kompensation" die positive Arbeit $\delta W_{\text{nst}} - \delta W$ leisten würde.

Die Differenz (3.42) kann also nur negativ sein. In diesem Fall wird beim quasistatischen Übergang von *2* nach *1*, der sich an den irreversiblen Übergang von *1*

[1]) Da ein nichtstatischer Übergang nicht in einem Diagramm dargestellt werden kann, kennzeichnen wir ihn in der Abbildung durch Schraffierung.

nach *2* anschließt, auf Kosten der äußeren Arbeit $\delta W - \delta W_{nst}$ die positive Wärmemenge $\delta Q - \delta Q_{nst}$ an den Thermostaten abgegeben, was auf Grund des zweiten Hauptsatzes (genauer: seines zweiten Teils) möglich ist.[1]) Daher gilt

$$\delta Q_{nst} - \delta Q = \delta W_{nst} - \delta W < 0 .$$

Daraus folgt

$$\delta Q > \delta Q_{nst} \tag{3.43}$$

und

$$\delta W > \delta W_{nst} . \tag{3.44}$$

Die Ungleichung (3.44) erhielten wir bereits im Spezialfall der quasistatischen und nichtstatischen Expansion eines Gases.

Wegen $\delta Q = T \,\mathrm{d} S$ folgt aus (3.43)

$$T \,\mathrm{d}S > \delta Q_{nst}$$

und

$$\mathrm{d}S > \frac{\delta Q_{nst}}{T} \tag{3.45}$$

sowie

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{nst}}{T} . \tag{3.46}$$

Für einen nichtstatischen adiabatischen Übergang des Systems von *1* nach *2* ($\delta Q_{nst} = 0$) erhält man aus (3.45) und (3.46)

$$\mathrm{d}S > 0 , \quad S_2 - S_1 > 0 . \tag{3.47}$$

In diesem Fall nimmt die Entropie also zu.[2])

Die Aussage, daß die Entropie bei nichtstatischen Prozessen in abgeschlossenen Systemen zunimmt, stellt den Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodyna-

---

[1]) Würde kein rückwärts laufendes Perpetuum mobile zweiter Art existieren, d. h. könnte Arbeit nicht ohne „Kompensation" vollständig in Wärme verwandelt werden, so wäre auch ausgeschlossen, daß die Differenz (3.42) negativ ist. Das würde bedeuten, daß der in Abb. 8 dargestellte Kreisprozeß überhaupt nicht möglich ist, falls die erste der Bedingungen (3.1) erfüllt ist. Dafür ist zur Zeit ein Beispiel bekannt (s. die Abschnitte 10.2. und 10.3.).

[2]) Die Feststellung, daß die Entropie bei nichtstatischen adiabatischen Prozessen zu- und nicht abnimmt, konnten wir nur auf Grund der Zusatzbedingung treffen, nach der die absolute Temperatur positiv sein soll. Fordert man, daß die absolute Temperatur negativ sein soll, so wird die Entropie bei nichtstatischen Prozessen in abgeschlossenen („gewöhnlichen") Systemen nicht zu-, sondern abnehmen.

Der Satz über die Entropiezunahme hat also sowohl eine objektive Seite (Einseitigkeit der natürlichen Prozesse) als auch eine subjektive (Vorzeichen der absoluten Temperatur), die der objektiven nur einen bestimmten Ausdruck gibt, ohne ihr Wesen zu verändern. Aus der Entropiezunahme kann nicht geschlossen werden, daß die absolute Temperatur positiv sein muß. Bei der Formulierung des zweiten Hauptsatzes für irreversible Prozesse in abgeschlossenen („gewöhnlichen") Systemen als Satz über die Entropiezunahme wird vielmehr schon vorausgesetzt, daß die absolute Temperatur positiv ist.

mik für nichtstatische Prozesse dar. Die Entropie ist also ein Maß für die Irreversibilität von Prozessen in abgeschlossenen Systemen.

Die Entropie nimmt bei allen natürlichen, spontanen Prozessen in abgeschlossenen Systemen zu, weil solche Prozesse mit endlichen Geschwindigkeiten ablaufen, also nichtstatisch sind. Der zweite Hauptsatz für nichtstatische Prozesse charakterisiert also die Richtung natürlicher Prozesse. Sie verlaufen in abgeschlossenen Systemen in der Richtung, in der die Entropie zunimmt.

Für einen Kreisprozeß erhält man aus (3.46) die CLAUSIUS*sche Ungleichung*

$$\oint_{\text{(irrev.)}} \frac{\delta Q}{T} < 0; \tag{3.48}$$

Sie drückt ebenso wie (3.46) den zweiten Hauptsatz für nichtstatische Prozesse aus, die in nichtabgeschlossenen Systemen verlaufen [zum Unterschied von der Ungleichung (3.47), die sich auf adiabatische Systeme bezieht].

Die *Grundgleichung der Thermodynamik*, die den ersten und den zweiten Hauptsatz enthält, kann nun in der Form

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i \tag{3.49}$$

geschrieben werden. Das Gleichheitszeichen gilt für quasistatische Prozesse, wo $A_i = A_i(T, a_1, \ldots, a_n)$ ist. Die Gl. (3.49) stimmt dann mit (3.32) überein. Die Ungleichung (3.49) entspricht Nichtgleichgewichtsprozessen, für die die verallgemeinerten Kräfte A_i keine Funktionen der Temperatur T und der äußeren Parameter a_i sind.

Bei Anwendungen der Thermodynamik werden wir im folgenden immer von (3.49) ausgehen. Mit Hilfe der Beziehung (3.49) kann man Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Systeme aufstellen und die Eigenschaften von Gleichgewichtssystemen bestimmen.

Bevor wir dazu übergehen, konkrete physikalische Probleme mit Hilfe der Grundgleichung der Thermodynamik zu lösen, untersuchen wir noch einige allgemeine Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz.

3.7. Zusammenhang zwischen thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen

Wie wir bereits sahen, müssen bei der Berechnung vieler Größen sowohl die thermischen Zustandsgleichungen als auch die kalorische Zustandsgleichung des betrachteten Systems bekannt sein. Sie werden entweder experimentell oder mit Hilfe der Statistik bestimmt. Aus dem zweiten Hauptsatz ergibt sich nun ein differentieller Zusammenhang zwischen ihnen, der in einigen Fällen die Kenntnis der kalorischen Zustandsgleichung überflüssig macht.

Wir schreiben das Differential der Entropie in der Form

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i}{T} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i} \mathrm{d}T + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, a_k} + A_i\right] \mathrm{d}a_i}{T}$$

oder

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{a_i} \mathrm{d}T + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{T, a_k} \mathrm{d}a_i =$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i} \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, a_k} + A_i\right] \mathrm{d}a_i .$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{a_i} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{T, a_k} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, a_k} + A_i\right],$$

$$i = 1, 2, \ldots, n .$$

Wegen

$$\frac{\partial^2 S}{\partial a_i\, \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T\, \partial a_i}$$

erhält man daraus die Differentialgleichung

$$T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_T + A_i, \tag{3.50}$$

die eine thermische und die kalorische Zustandsgleichung miteinander verknüpft. Setzt man die linke Seite von (3.50) in den Ausdruck für $\mathrm{d}S$ ein, so ergibt sich

$$\mathrm{d}S = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i} \mathrm{d}T + T \sum_i \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} \mathrm{d}a_i}{T} .$$

Dieser Ausdruck zeigt, daß die kalorische Zustandsgleichung bei der Berechnung der Entropie nicht vollständig bekannt zu sein braucht, sondern nur die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie. Mit Hilfe der Gl. (3.50) kann man die kalorische Zustandsgleichung aus den thermischen Zustandsgleichungen und der Temperaturabhängigkeit der inneren Energie U erhalten.

Für ein einfaches System, auf das ein allseitiger Druck wirkt ($A = p$, $a = V$), wird (3.50) zu

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p. \tag{3.51}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung bestimmen wir im folgenden die innere Energie eines idealen und eines VAN DER WAALSschen Gases sowie die Differenz der spezifischen Wärmen.

1. Im Falle eines idealen Gases ist die CLAPEYRONsche Gleichung

$$pV = RT$$

die thermische Zustandsgleichung. Setzt man die daraus folgende Beziehung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

in (3.51) ein, so ergibt sich das JOULEsche Gesetz (2.9):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 .$$

Aus dieser Gleichung folgt, wie wir bereits sahen, die kalorische Zustandsgleichung eines idealen Gases

$$U = \int C_V \,\mathrm{d}T ,$$

speziell für ein einatomiges ideales Gas

$$U = C_V T + U_0 .$$

2. Im Falle eines realen Gases, dessen thermische Zustandsgleichung die VAN DER WAALSsche Gleichung

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

ist, gilt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} .$$

Setzt man diesen Ausdruck in (3.51) ein, so folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} .$$

Man erhält damit

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T + \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V$$

und

$$U = \int C_V \,\mathrm{d}T - \frac{a}{V} . \tag{3.52}$$

Da C_V für reale Gase nur schwach von der Temperatur abhängt, kann man (3.52) näherungsweise in der Form

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + U_0$$

schreiben. Vom molekularen Standpunkt aus bedeutet der erste Term in (3.52) die kinetische Energie der Gasmoleküle und der zweite die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Molekülen infolge der VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte.

3. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich für die Differenz $C_p - C_V$ der spezifischen Wärmen der Ausdruck (2.8):

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

Bei der Berechnung von $C_p - C_V$ nach (2.8) muß man sowohl die thermische als auch die kalorische Zustandsgleichung kennen. Auf Grund des zweiten Hauptsatzes, der die beiden Zustandsgleichungen miteinander verknüpft, ist für die Berechnung von $C_p - C_V$ nur die Kenntnis der thermischen Zustandsgleichung erforderlich. Mit Hilfe der Beziehung (3.51) folgt aus Gl. (2.8)[1])

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{3.53}$$

Die in (3.53) vorkommenden Ableitungen können aus der thermischen Zustandsgleichung $p = p(T, V)$ berechnet oder durch Messung des Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

und der Kompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Identität

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

(vgl. Aufgabe 7) erhält man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta} .$$

Setzt man diesen Ausdruck in (3.53) ein, so folgt

$$C_p - C_V = \frac{V_0 T \alpha^2}{\beta} . \tag{3.54}$$

Da wegen der Stabilitätsbedingung (s. Abschnitt 7.3.) immer $(\partial V/\partial p)_T < 0$ und folglich $\beta > 0$ gilt, erhält man aus (3.54)

$$C_p \geqq C_V .$$

Das Gleichheitszeichen gilt für $\alpha = 0$. Das ist z. B. für Wasser bei der Temperatur von 4 °C der Fall; für Wasser gilt

$$\alpha \begin{cases} < 0 & \text{für} \quad 0 < t < 4\ ^\circ\text{C}, \\ = 0 & \text{für} \quad t = 4\ ^\circ\text{C}, \\ > 0 & \text{für} \quad t > 4\ ^\circ\text{C}. \end{cases}$$

[1]) Im allgemeinen Fall gilt wegen (2.7) und (3.50)

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A . \tag{3.53'}$$

Diese anomale Eigenschaft des Ausdehnungskoeffizienten hat zur Folge, daß Wasser sich im Temperaturintervall $0 < t < 4$ °C bei einer adiabatischen Kompression nicht erwärmt, sondern abkühlt.[1])

3.8. Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen. CARNOTscher Kreisprozeß und CARNOTsche Theoreme. Verschiedene Wärmemaschinen

1. Bekanntlich wurde der zweite Hauptsatz der Thermodynamik bei der Untersuchung der Arbeitsweise von Wärmemaschinen gefunden.

Im Jahre 1824 behandelte S. CARNOT in seiner ersten Abhandlung über Thermodynamik die Frage, in welcher Weise der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine erhöht werden kann [2]. CARNOT fand zwei Theoreme, die zusammengenommen dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik äquivalent sind.

Im folgenden sollen diese Theoreme aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitet werden.

Als Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine bezeichnet man das Verhältnis der Arbeit W, die die Maschine während eines Umlaufs leistet, zur Wärmemenge Q_1, die sie dabei aufnimmt. Wir definieren also η durch

$$\eta = \frac{W}{Q_1}.$$

Nach dem ersten Hauptsatz gilt $W = Q_1 - Q_2$, wobei Q_2 der Betrag der Wärmemenge ist, die bei einem Umlauf von der Maschine abgegeben wird. Man erhält somit

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Einen aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Zustandsänderungen zusammengesetzten Kreisprozeß bezeichnet man als CARNOTschen Kreisprozeß.[2]) Eine Maschine, die bei jedem Umlauf einen CARNOTschen Kreisprozeß durchläuft, bezeichnen wir als CARNOT-Maschine. Wir stellen uns die Aufgabe, den Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine zu berechnen.

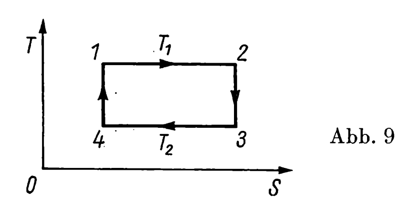


Abb. 9

Im (S, T)-Diagramm besitzt ein CARNOTscher Kreisprozeß die in Abb. 9 dargestellte Form. Beim Fortschreiten auf der Isothermen *1 — 2* wird dem Wärme-

---

[1]) Siehe Aufgabe 44.

[2]) Der CARNOTsche Kreisprozeß galt zu CARNOTS Lebzeiten als gut geeignetes Arbeitsschema für die damals weit verbreiteten Dampfmaschinen.

reservoir T_1 die Wärmemenge Q_1 entzogen, und beim Durchlaufen der Isothermen *3 — 4* nimmt das Wärmereservoir T_2 die Wärmemenge Q_2 auf. Aus dem zweiten Hauptsatz folgt für den CARNOTschen Kreisprozeß die Beziehung

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

(vgl. (3.8)] oder

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^3 \frac{\delta Q}{T} + \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} + \int_4^1 \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Diese Gleichung kann auch in der Form

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$$

mit

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1}, \quad \Delta S_{23} = 0, \quad \Delta S_{34} = \int_3^4 \frac{\delta Q}{T} = -\frac{Q_2}{T_2}, \quad \Delta S_{41} = 0$$

geschrieben werden. Es folgt

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

bzw.

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \qquad \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}.$$

Der Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine ist also

$$\eta \equiv \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \tag{3.55}$$

d. h. vom Arbeitsstoff der Maschine unabhängig (*erstes CARNOTsches Theorem*).

Der Ausdruck (3.55) zeigt, daß Änderungen der Temperatur T_1 einerseits und T_2 andererseits den Wirkungsgrad der CARNOT-Maschine unterschiedlich beeinflussen. Es gilt

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2}, \qquad \frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2}$$

und wegen $T_1 > T_2$

$$\left|\frac{\partial \eta}{\partial T_1}\right| < \left|\frac{\partial \eta}{\partial T_2}\right|.$$

Eine Änderung der Temperatur T_1 ist also von geringerem Einfluß auf den Wirkungsgrad als eine Änderung der Temperatur T_2.

Das erste CARNOTsche Theorem zeigt, wie man den Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine erhöhen kann. Es spielte bei der Ausarbeitung der Grundlagen der Wärmetechnik eine entscheidende Rolle. In der Technik strebt man heute keine CARNOT-Maschinen mehr an. Sie besitzen jedoch unter allen Maschinen, die innerhalb desselben Temperaturintervalls nach beliebigen Kreisprozessen arbeiten, den größten Wirkungsgrad (vgl. Aufgabe 55). Der CARNOTsche Wirkungsgrad kann daher als zweckmäßige Vergleichsgröße angesehen werden.[1])

Wir betrachten eine Maschine, die einen beliebigen irreversiblen Kreisprozeß durchlaufen möge. Führt man ihr während eines Umlaufs dieselbe Wärmemenge Q_1 wie beim reversiblen Kreisprozeß zu, so ist die Arbeit W_{nst} beim irreversiblen Kreisprozeß wegen (3.44) kleiner als die Arbeit W beim reversiblen. Der Wirkungsgrad $\eta_{irrev} = W_{nst}/Q_1$ einer irreversibel arbeitenden Maschine ist also kleiner als der Wirkungsgrad $\eta = W/Q_1$ einer reversibel arbeitenden:

$$\eta_{irrev} < \eta_{rev} \quad (\textit{zweites CARNOTsches Theorem}). \tag{3.56}$$

2. Nach ihrem Verwendungszweck unterscheidet man drei Haupttypen von Wärmemaschinen: Wärmekraftmaschinen, Wärmepumpen und Kältemaschinen.

Die oben untersuchten Wärmekraftmaschinen verwandeln Wärme in Arbeit. Wärmepumpen dienen dazu, einen Körper mit höherer Temperatur zu erwärmen, wobei Arbeit aufgewendet und einem Körper mit tieferer Temperatur Wärme entzogen wird. Kältemaschinen entziehen einem Körper unter Arbeitsleistung Wärme und führen sie an die Umgebung ab. Werden die genannten Maschinen ununterbrochen betrieben, so führen die Arbeitskörper in ihnen ständig Kreisprozesse aus. Dabei handelt es sich bei Wärmekraftmaschinen um direkte, in Wärmepumpen und Kältemaschinen dagegen um umgekehrte Kreisprozesse.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt für einen Kreisprozeß

$$\oint \delta Q = W \quad \text{oder} \quad Q_1 = Q_2 + W.$$

Dabei ist Q_1 die Wärmemenge, die dem oberen Reservoir entzogen bzw. (beim umgekehrten Kreisprozeß) zugeführt, und Q_2 die Wärmemenge, die dem unteren Reservoir (oder der Umgebung) zugeführt bzw. entzogen wird. Auf Grund des zweiten Hauptsatzes gilt für eine Wärmekraftmaschine (direkter Kreisprozeß) stets $Q_1 > W$, dagegen für eine Wärmepumpe oder Kältemaschine (umgekehrter Kreisprozeß) stets $W \leqq Q_1$ (das Gleichheitszeichen gilt für $Q_2 = 0$, was hier zum Unterschied vom direkten Kreisprozeß durchaus möglich ist; bei $Q_2 = 0$ wird lediglich die aufgewendete Arbeit in Wärme umgewandelt).

Die Zweckmäßigkeit einer Wärmekraftmaschine wird durch ihren Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

charakterisiert, der — wie oben festgestellt wurde — stets kleiner als 1 ist.

Bei einer Wärmepumpe tritt an die Stelle von η der thermodynamische Wirkungsgrad

$$\varphi = \frac{Q_1}{W},$$

[1]) Bei vorgegebenen Grenzwerten von Druck oder Volumen sind CARNOT-Maschinen nicht die günstigsten.

der immer größer als 1 ist (für $Q_2 = 0$ ist $\varphi = 1$; doch wird in diesem Fall dem oberen Reservoir Wärme nur auf Kosten der aufgewendeten Arbeit zugeführt, so daß die Maschine nicht als Wärmepumpe im eigentlichen Sinn arbeitet).

Die Zweckmäßigkeit einer Kältemaschine wird durch den thermodynamischen Wirkungsgrad

$$\psi = \frac{Q_2}{W}$$

bestimmt, d. h. durch das Verhältnis der Wärmemenge, die dem kälteren Körper entzogen wird, zur aufgewendeten Arbeit. Man sieht leicht, daß ψ sowohl größer als auch kleiner als 1, insbesondere auch gleich Null sein kann. Aus $W = Q_1 - Q_2$ erhält man nämlich $Q_2/W = Q_1/W - 1$ oder $\psi = \varphi - 1$. Wegen $\varphi = Q_1/W > 1$ kann $\psi = Q_2/W$ sowohl größer als 1 (für $\varphi > 2$) als auch kleiner als 1 (für $1 < \varphi < 2$) sein. Für $\varphi = 1$ (d. h. $Q_2 = 0$) gilt $\psi = 0$.

Durch Kombination einer Wärmekraftmaschine mit einer Wärmepumpe, die in verschiedenen Temperaturintervallen arbeiten, erhält man einen Wärmetransformator. Er wandelt eine bestimmte Wärmemenge, die einem Körper mit vorgegebener Temperatur entzogen wird, in eine Wärmemenge bei einer anderen Temperatur um. Nach ihrer Wirkungsweise unterscheidet man Wärmetransformatoren von übersetzendem, untersetzendem und gemischtem Typ [6].

3.9. Spontaner Wärmeübergang

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik für nichtstatische Übergänge zeigt, daß natürliche Prozesse in einer bestimmten Richtung verlaufen. Man kann das bei der Untersuchung des spontanen Wärmeübergangs zwischen zwei verschieden temperierten Körpern, die sich miteinander in Wärmekontakt befinden, besonders deutlich erkennen.

Zwischen zwei Körpern mit den Temperaturen T_1 bzw. T_2 möge Wärmekontakt bestehen. Die Körper werden gleiche Temperatur besitzen, sobald sich zwischen ihnen Gleichgewicht eingestellt hat. In der Zeit dt möge der erste Körper die Wärmemenge $\delta Q > 0$ an den zweiten Körper abgeben. Nach dem zweiten Hauptsatz muß die Entropie des Gesamtsystems, das aus beiden Körpern besteht, bei diesem Prozeß zunehmen:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0. \tag{3.57}$$

Daraus folgt $T_1 > T_2$, d. h., vom Körper mit der höheren Temperatur geht spontan Wärme auf den Körper mit der tieferen Temperatur über.

Die Einseitigkeit des Wärmeübergangs zwischen zwei verschieden temperierten Körpern, zwischen denen Wärmekontakt besteht, ist ein objektives Naturgesetz. Seine konkrete Form hängt jedoch davon ab, wie man den Begriff der „höheren" bzw. „tieferen" Temperatur oder, was dasselbe bedeutet, das Vorzeichen der absoluten Temperatur definiert (dies bezieht sich auf „gewöhnliche" Systeme).

Unter der Annahme, daß die absolute Temperatur negativ ist (so daß die Temperatur eines „gewöhnlichen" Systems, dem bei konstanten äußeren Parametern Wärme zugeführt wird, abnimmt), folgt aus dem zweiten Hauptsatz der Thermo-

dynamik für nichtstatische Prozesse, daß die Entropie bei adiabatischen Prozessen in abgeschlossenen Systemen abnimmt. Die Beziehung (3.57) lautet dann

$$\mathrm{d}S = \delta Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0,$$

woraus $T_1 < T_2$ folgt. Das bedeutet, daß Wärme spontan vom Körper mit der tieferen Temperatur auf den Körper mit der höheren Temperatur übergehen würde.

Nimmt man dagegen an, daß die absolute Temperatur positiv ist, so erhält man als Ausdruck für den einseitigen Charakter des spontanen Wärmeübergangs zwischen zwei verschieden temperierten Körpern, zwischen denen Wärmekontakt besteht, die Ungleichung $T_1 > T_2$.

Bei der Definition der „höheren" bzw. „tieferen" Temperatur kann man vom einseitigen Charakter des Wärmeübergangs ausgehen. Allgemein ist eine solche Definition sowohl im Rahmen quasistatischer Prozesse (die Temperatur eines Körpers nimmt zu, wenn ihm Wärme zugeführt wird) als auch nichtstatischer Prozesse möglich (geht bei Wärmekontakt zwischen den Körpern A und B Wärme von A auf B über, so besitzt A eine höhere Temperatur als B). Diese beiden Definitionen sind auf Grund des zweiten Hauptsatzes nicht voneinander unabhängig und widersprechen sich nicht (s. Abschn. 7.3.).

In der Literatur und in Lehrbüchern findet man oft die Behauptung, daß der Satz über die Existenz der Entropie deshalb nicht vom Satz über die Entropiezunahme abhängt, weil die Existenz der Entropie auch mit einer Entropieabnahme oder einer beliebigen anderen Eigenschaft der Entropie verträglich ist. Dabei wird jedoch der folgende Umstand nicht berücksichtigt. Nimmt man an, daß die absolute Temperatur (im Falle „gewöhnlicher" Systeme) positiv ist, so ist der Satz über die Existenz der Entropie mit einer Zunahme, aber nicht mit einer Abnahme der Entropie vereinbar. Setzt man die absolute Temperatur als negativ voraus, so gilt umgekehrt, daß der Satz über die Existenz der Entropie nur mit einer Entropieabnahme verträglich ist. Die Schlußfolgerung, daß sich das Vorzeichen der absoluten Temperatur (bei quasistatischen Prozessen) nicht ändern kann, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Entropie für jedes Gleichgewichtssystem existiert. Die Wahl des Vorzeichens hängt jedoch davon ab, wie der Begriff der „höheren" bzw. „tieferen" Temperatur bestimmt wird.

Tatsächlich besteht der zweite Hauptsatz der Thermodynamik aus zwei unabhängigen Aussagen. Wir schreiben sie in der Form

$$Q \gtrsim W \quad \text{und} \quad W \mathrel{\overset{=}{\to}} Q.$$

Daraus folgt, daß die Entropie existiert und sich bei nichtstatischen Prozessen in adiabatisch abgeschlossenen Systemen einseitig ändert.

3.10. Grenzen für die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes. „Theorie" des Wärmetodes

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist ein Ausdruck für die Gesetzmäßigkeiten, wie sie für die Wärmebewegung charakteristisch sind. Auf Grund des zweiten Hauptsatzes besteht zwischen der mikroskopischen Form der Energieübertragung (Wärme) und der makroskopischen (der mit einer Änderung von äußeren Parametern verbundenen Arbeit)

ein grundsätzlicher Unterschied, der letztlich zu der Aussage führt, daß die Entropie existiert und zunimmt.

Für Systeme, deren Abmessungen mit denen der Moleküle vergleichbar sind, unterscheiden sich die Begriffe Wärme und Arbeit nicht mehr voneinander. Daraus folgt, daß die thermodynamischen Parameter Entropie, Temperatur usw. für Mikrosysteme sinnlos sind.[1])

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ist also nicht auf Mikrosysteme anwendbar. Das bedeutet nicht, daß die Aussage, daß man kein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren kann,[2]) im Falle von Mikrosystemen ungültig ist. Vielmehr muß man schließen, daß man im Falle von Mikrosystemen nicht mehr von einem Perpetuum mobile als einer Vorrichtung, die Wärme ohne „Kompensation" in Arbeit verwandelt, sprechen kann, weil zwischen den Begriffen Wärme und Arbeit kein Unterschied mehr besteht.

Es gibt also für die Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes und folglich der gesamten Thermodynamik insofern eine untere Grenze, als sie nicht auf Mikrosysteme anwendbar ist.

Man kann auch eine obere Grenze für die Anwendbarkeit der Thermodynamik angeben. Die Grundannahme der Thermodynamik über das Wärmegleichgewicht, den Übergang eines abgeschlossenen Systems in den Gleichgewichtszustand und die Stabilität dieses Zustandes, sowie der Satz über die Entropiezunahme sind Verallgemeinerungen von Erfahrungstatsachen, die für endliche Systeme gewonnen wurden. Diese Gesetzmäßigkeiten dürfen nicht kritiklos auf unendliche Systeme angewandt werden, ohne daß man die damit zusammenhängenden tiefgreifenden qualitativen Veränderungen analysiert. Berücksichtigt man diesen Umstand nicht, so kommt man zu den „Theorien" über den Wärmetod des Universums.

Vor etwa 100 Jahren formulierte Clausius seine „Wärmetodtheorie".[3]) Er wandte die thermodynamischen Gesetze auf das gesamte unendliche Universum an und gelangte zu der Ansicht, daß die Energie des Universums konstant bleibt und seine Entropie gegen ein Maximum strebt. Das bedeutet, daß das Universum irgendwann das thermodynamische Gleichgewicht erreichen wird, in dem alle Prozesse aufhören; die Welt muß sich dann im Zustand des „Wärmetodes" befinden. In diesem Zustand herrscht an allen Orten des Weltalls gleiche Temperatur; alle anderen intensivierenden Faktoren haben sich ausgeglichen, so daß keinerlei Prozesse mehr hervorgerufen werden können.

Die „Wärmetodtheorie" erfordert die Annahme eines Schöpfungsaktes. Clausius vertrat die Ansicht, daß sich das Weltall gegenwärtig nicht im Gleichgewichtszustand befindet, sondern ihm zustrebt. Entweder hat die Welt nicht immer existiert und wurde irgendwann

---

[1]) Mikrosysteme können demnach nicht als thermodynamische Systeme angesehen werden.

[2]) Wegen der Existenz von Fluktuationen könnte man zunächst annehmen, daß die Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art grundsätzlich möglich ist. Das ist jedoch nicht der Fall. Wir zeigen das am Beispiel der Fluktuationen der Gasdichte. Wir wollen annehmen, daß die entstehenden Druckunterschiede mit Hilfe von Ventilen und Apparaten „erfaßt" werden können, die auf einzelne Moleküle ansprechen (Maxwell bezeichnete eine solche Vorrichtung als Dämon). Sie könnten etwa dazu benutzt werden, Arbeit zu leisten oder ein Gasgemisch zu trennen. Das ist aber nicht nur praktisch, sondern auch theoretisch unmöglich. Da alle Apparate, Ventile usw. ihrerseits aus Molekülen bestehen, führen sie Schwankungen um die Gleichgewichtslage aus, die nicht von denen der Gasdichte abhängen. Das gewünschte Ergebnis könnte zwar zufällig zu gewissen Zeitpunkten vorliegen, jedoch wegen der Schwankungen der Apparate und der Gasdichte nicht immer.

[3]) Seit jener Zeit ist die „Wärmetodtheorie" ziemlich weit verbreitet. Sie wird heute durch einige bürgerliche Gelehrte vertreten. Jeans schreibt z. B. [7]: „Und es kann auch das Weltall nicht für immer existieren, früher oder später muß die Zeit kommen, wenn sein letztes Erg Energie die niedrigste Sprosse auf der Leiter absteigender Verwendbarkeit erreicht hat, und in diesem Augenblick muß das aktive Leben des Weltalls aufhören."

geschaffen, oder eine äußere Einwirkung hat ihren Gleichgewichtszustand irgendwann zerstört, und sie kehrt gegenwärtig in ihn zurück. Die Annahme eines Schöpfungsaktes ist also in jedem Fall unvermeidlich.[1])

Engels kritisierte die „Wärmetodtheorie" und zeigte, daß sie vom Standpunkt des dialektischen Materialismus völlig haltlos ist. Er bemerkte: „Clausius... mag sich stellen, wie er will. Es geht ihm Energie verloren, qualitativ wenn nicht quantitativ. Entropie kann nicht auf natürlichem Wege zerstört, aber wohl gemacht werden. Die Weltuhr muß aufgezogen werden, dann läuft sie ab, bis sie ins Gleichgewicht gerät, aus dem nur ein Wunder sie wieder in Gang bringen kann. Die zum Aufziehn verwendete Energie ist verschwunden, wenigstens qualitativ, und kann nur durch einen Anstoß von außen hergestellt werden. Also war der Anstoß von außen auch im Anfang nötig, also ist das Quantum der im Universum befindlichen Bewegung respektive Energie nicht immer gleich, also muß Energie erschaffen werden, also erschaffbar, also zerstörbar sein. Ad absurdum!" [9].

Nach Engels widerspricht die „Wärmetodtheorie" also dem Satz von der Erhaltung und Umwandlung der Energie, der — wie wir bereits bemerkten — nicht nur die quantitative Unzerstörbarkeit der Materiebewegung, sondern auch ihre unaufhörliche Fähigkeit zu qualitativen Umwandlungen verschiedener Bewegungsformen ineinander feststellt.

Engels schrieb: „Die Unzerstörbarkeit der Bewegung kann nicht bloß quantitativ, sie muß auch qualitativ gefaßt werden; eine Materie, deren rein mechanische Ortsveränderung zwar die Möglichkeit in sich trägt, unter günstigen Bedingungen in Wärme, Elektrizität, chemische Aktion, Leben umzuschlagen, die aber außerstande ist, diese Bedingungen aus sich selbst zu erzeugen, eine solche Materie hat Bewegung eingebüßt; eine Bewegung, die die Fähigkeit verloren hat, sich in die ihr zukommenden verschiedenen Formen umzusetzen, hat zwar noch Dynamis (Möglichkeit), aber keine Energeia (Wirksamkeit) mehr, und ist damit teilweise zerstört worden. Beides aber ist undenkbar" [10].

Nach Engels ist im räumlich und zeitlich unendlichen Universum kein Gleichgewichtszustand möglich, weil in der bewegten Materie selbst die Ursache ihrer Bewegung liegt. Er schreibt: „... wir haben die Gewißheit, daß die Materie in allen ihren Wandlungen ewig dieselbe bleibt, daß keins ihrer Attribute je verlorengehn kann, und daß sie daher auch mit derselben eisernen Notwendigkeit, womit sie auf der Erde ihre höchste Blüte, den denkenden Geist, wieder ausrotten wird, ihn anderswo und in andrer Zeit wieder erzeugen muß" [11].

Führende Physiker des vorigen Jahrhunderts traten ebenfalls gegen die „Wärmetodtheorie" von Clausius auf. Hier sind in erster Linie die Arbeiten von Boltzmann und die des bekannten polnischen Physikers Smoluchowski zu nennen.

Boltzmann stellte der „Wärmetodtheorie" die „Fluktuationshypothese" gegenüber. Er erkannte als erster die statistische Natur des zweiten Hauptsatzes. Nach Boltzmann ist der Gleichgewichtszustand der am häufigsten anzutreffende, wahrscheinlichste Zustand, in dem jedoch spontan beliebig große Fluktuationen stattfinden können.

Boltzmann wandte seine Hypothese auf die Welt als Ganzes an und gelangte zu der Meinung, daß das Universum sich im allgemeinen im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts befindet, in dem aber notwendig beliebig große Fluktuationen vorhanden sind. Nach seiner Ansicht stellt der Teil des Universums, in dem wir uns befinden, eine gewaltige Fluktuation dar. Jede Fluktuation muß verschwinden, aber ebenso unvermeid-

[1]) Papst PIUS XII sagte 1952 während einer Sitzung der „Päpstlichen Akademie der Wissenschaften": „Das von Rudolph Clausius entdeckte Entropiegesetz gab uns die Gewißheit, daß spontane, natürliche Prozesse immer mit einem bestimmten Verlust der freien, ausnutzbaren Energie verbunden sind, woraus folgt, daß sie in einem abgeschlossenen materiellen System im makroskopischen Maßstab irgendwann aufhören. Diese betrübliche Notwendigkeit ... ist ein ausdrucksvolles Zeugnis für die Existenz eines höheren Wesens." (Vgl. dazu auch [8].)

lich werden an anderen Orten des Universums ähnliche Fluktuationen entstehen. Nach Boltzmann müssen also Welten untergehen und neu entstehen.

Boltzmann schreibt in seinem Buch „Vorlesungen über die Gastheorie" [12]: „Man kann sich die Welt als ein mechanisches System von einer enorm großen Anzahl von Bestandteilen und von enorm langer Dauer denken, so dass die Dimensionen unseres Fixsternhimmels winzig gegen die Ausdehnung des Universums und Zeiten, die wir Aeonen nennen, winzig gegen dessen Dauer sind. Es müssen dann im Universum, das sonst überall im Wärmegleichgewichte, also todt ist, hier und da solche verhältnismässig kleine Bezirke, von der Ausdehnung unseres Sternenraumes (nennen wir sie Einzelwelten) vorkommen, die während der verhältnismässig kurzen Zeit von Aeonen erheblich vom Wärmegleichgewichte abweichen, und zwar ebenso häufig solche, in denen die Zustandswahrscheinlichkeit gerade zu- als abnimmt. Für das Universum sind also beide Richtungen der Zeit ununterscheidbar, wie es im Raume kein Oben oder Unten giebt. Aber wie wir an einer bestimmten Stelle der Erdoberfläche die Richtung gegen den Erdmittelpunkt als die Richtung nach unten bezeichnen, so wird ein Lebewesen, das sich in einer bestimmten Zeitphase einer solchen Einzelwelt befindet, die Zeitrichtung gegen die unwahrscheinlicheren Zustände anders als die entgegengesetzte (erstere als die Vergangenheit, den Anfang, letztere als die Zukunft, das Ende) bezeichnen und vermöge dieser Benennung werden sich für dasselbe kleine aus dem Universum isolirte Gebiete, „anfangs" immer in einem unwahrscheinlichen Zustande befinden. Diese Methode scheint mir die einzige, wonach man den 2. Hauptsatz, den Wärmetod jeder Einzelwelt, ohne eine einseitige Aenderung des ganzen Universums von einem bestimmten Anfangs- gegen einen schliesslichen Endzustand denken kann."

Smoluchowski, der die Existenz der Fluktuationen bewies, vertrat die Ansichten von Boltzmann. In einer Rede sagte er: „Von der empirischen Thermodynamik ausgehend, behauptet Clausius, daß die Entropie des Universums unaufhörlich anwächst, daß das Universum folglich mit der Zeit in das Stadium des Absterbens, des berüchtigten Wärmetodes, übergehen muß, in dem die gesamte potentielle Energie sich in Wärme umgewandelt hat und alle Temperaturunterschiede sich ausgeglichen haben. Die kinetische Theorie dagegen behauptet, daß nach dem Stadium des Absterbens wieder neues Leben entsteht, da alle Zustände im ewigen Kreislauf mit der Zeit wiederkehren."

Boltzmann, Smoluchowski und viele Wissenschaftler unserer Zeit glauben, daß die „Wärmetodtheorie" deshalb falsch ist, weil sie die thermodynamischen Gesetze verabsolutiert, d. h. den statistischen Charakter des zweiten Hauptsatzes vernachlässigt. Die von ihnen vertretene Fluktuationshypothese weist die „Wärmetodtheorie" also wegen der statistischen Natur des zweiten Hauptsatzes zurück. Die „Wärmetodtheorie" ist aber nicht deshalb falsch, weil sie die statistische Natur des zweiten Hauptsatzes ignoriert, sondern umgekehrt, weil der zweite Hauptsatz wegen seiner statistischen Natur nicht auf unendliche Systeme anwendbar ist. Plotkin zeigte kürzlich in seiner Arbeit „Über die Entropiezunahme im unendlichen Universum" [13], daß es im unendlichen Universum keine mehr oder weniger wahrscheinlichen Zustände gibt (auf das Universum angewandt, ist der Begriff des thermodynamischen Gleichgewichts als des wahrscheinlichsten Zustandes also sinnlos). Daraus folgt nach Plotkin, daß der Satz über die Entropiezunahme, der in endlichen abgeschlossenen Systemen gilt, nicht auf das gesamte Universum oder unendliche Teile desselben anwendbar ist (vgl. Aufgabe 63). Der Übergang von endlichen zu unendlichen Systemen ist mit einer Qualitätsänderung hinsichtlich ihrer zeitlichen Entwicklung verbunden. Daraus ergibt sich eine obere Grenze für die Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes. Die Fragestellung der „Wärmetodtheorie" ist also falsch.

Der metaphysische Charakter der Boltzmannschen Hypothese ergibt sich auch daraus, daß sie die Entwicklung der Welt durch thermische Fluktuationen auf dem Untergrund des „Wärmetodes" beschreibt und nicht, wie der dialektische Materialismus, durch Bewegung längs einer aufsteigenden Linie, durch den Übergang der alten in die neue Qualität und die Entwicklung vom Einfachen zum Komplizierten, vom Niederen zum Höheren.

Die BOLTZMANNsche Annahme, daß der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts im Universum vorherrscht, widerspricht immer deutlicher dem zunehmenden empirischen Material der Astronomie, das gleichzeitig die Anschauungen des dialektischen Materialismus über die Entwicklung der Natur bestätigt. Wie die astrophysikalischen Beobachtungen und Entdeckungen der letzten Zeit über die Entstehung von Sternassoziationen zeigen, besitzt die Materie unaufhörlich die Fähigkeit der Energiekonzentration und Umwandlung verschiedener Bewegungsformen ineinander. Gleichzeitig stellte man fest, daß der Prozeß der Sternbildung aus zerstreuter Materie bestimmten Gesetzen gehorcht, über bestimmte Etappen verläuft und nicht auf zufällige Fluktuationen der Energieverteilung im Weltall zurückgeführt werden kann.

Aufgaben

27. Gibt es Prozesse, bei denen die einer Wärmequelle entzogene Wärmemenge vollständig in Arbeit umgewandelt wird?

28. Im vorigen Jahrhundert wurde oft versucht, Prozesse anzugeben, die dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen. Genauere Untersuchungen zeigten jedoch immer, daß es sich dabei um scheinbare Widersprüche handelte. Zu diesen Prozessen gehört das Lichtventil-Paradoxon von W. WIEN (1900).[1]

Zwischen zwei Körpern gleicher Temperatur befindet sich ein Lichtventil (Abb. 10). Das Licht des Körpers *1* tritt in das NICOLsche Prisma *I* ein. Die eine Hälfte der einfallenden Energie J passiert *I* und *II* und wird durch den Körper *II* absorbiert, während die andere Hälfte durch Totalreflexion im NICOLschen Prisma *I* und Reflexion am Spiegel S_1

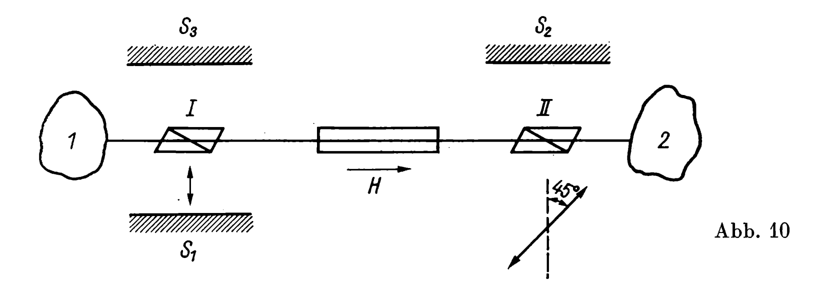


Abb. 10

auf den Körper *1* zurückgelangt. Das vom Körper *2* ausgehende Licht geht nicht durch das Lichtventil hindurch. Die eine Hälfte der vom Körper *2* emittierten Energie J wird nach der Totalreflexion im NICOLschen Prisma *II* über den Spiegel S_2 zurück auf den

[1]) Unter einem Lichtventil versteht man die folgende Vorrichtung. Zwei NICOLsche Prismen sind so hintereinander angeordnet, daß ihre Schwingungsebenen einen Winkel von 45° bilden. Zwischen den beiden NICOLschen Prismen befindet sich ein Medium, in dem die Polarisationsebene durch ein statisches Magnetfeld, das die Richtung des Lichtstrahls besitzt, gedreht wird (FARADAY-Effekt). Dabei hängt die Drehrichtung im Unterschied zur natürlichen Drehung der Polarisationsebene ohne Magnetfeld (z. B. durch eine Zuckerlösung) nicht von der Strahlrichtung, sondern von der Magnetfeldrichtung ab. Wählt man das Magnetfeld insbesondere so, daß sich die Polarisationsebene eines von *I* nach *II* gerichteten Strahls um 45° dreht, so wird er durch *II* hindurchgehen. Dagegen wird ein von *II* nach *I* laufender Strahl, dessen Polarisationsebene die gleiche Drehung wie im ersten Fall erfährt, von *I* nicht hindurchgelassen.

Körper *2* gelenkt. Die andere Hälfte der Energie J geht durch das NICOLsche Prisma *II* und das drehende Medium hindurch und wird nach Totalreflexion im NICOLschen Prisma *I*, Reflexion am Spiegel S_3 und nochmaliger Totalreflexion im NICOLschen Prisma *I* ebenfalls an den Körper *2* abgegeben. Dem Körper *1* wurde also die Energie $J/2$ entzogen, während der Körper *2* die Energie $J/2$ erhalten und sich somit im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik erwärmt hat. WIEN nahm an, daß die Erwärmung des Körpers *2* durch irgendwelche Prozesse, die im drehenden Medium ablaufen, kompensiert wird. RAYLEIGH wies darauf hin, daß die Überlegungen von WIEN einen elementaren Fehler enthalten. Worin besteht dieser Fehler?

29. In ein hohes Standglas, das in heißem Sand steht, wird eine Schicht Anilin und darüber eine genügend dicke Schicht Wasser gegossen. Nach einiger Zeit steigt ein Anilintropfen an die Wasseroberfläche, wobei er Arbeit gegen die Schwerkraft leistet. Wenig später fällt er wieder auf den Boden des Standglases zurück. Dieser Prozeß wiederholt sich, solange der Sand erwärmt wird. Wie kann man die Tropfenbewegung erklären? Widerspricht sie dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, nach dem es nicht möglich ist, auf Kosten der Wärme einer einzigen Wärmequelle periodisch Arbeit zu leisten?

30. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird durch das chinesische Kinderspiel „Entchen“, das in keiner physikalischen Lehrmittelsammlung fehlen sollte, anschaulich demonstriert. Das „Entchen“ besteht aus einem abgeschlossenen Glasbehälter, der etwa die in Abb. 11 gezeigte Form haben kann und auf einer drehbar gelagerten Achse befestigt ist. Er enthält eine leicht verdampfende Flüssigkeit. Im Gleichgewicht ist der „Hals“ um einige Grad gegen die Vertikale geneigt. „Kopf“ und „Schnabel“ sind mit einer dünnen Watteschicht bedeckt. Wird der Kopf etwas angefeuchtet, indem der Schnabel in ein Schälchen mit Wasser getaucht wird, so wird das „Entchen“ ununterbrochen „trinken“. Man gebe eine Erklärung für diesen Vorgang.

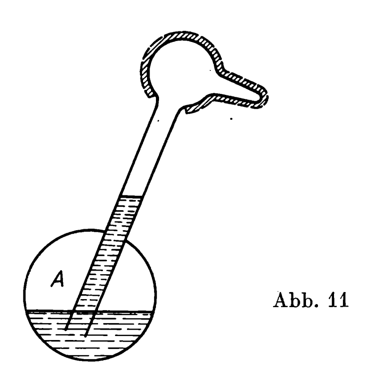


Abb. 11

31. Die Diffusion verschiedener Gase ineinander ist irreversibel. Wie kann man Gase reversibel mischen?

32. Man zeige, daß die Entropie bei den folgenden Prozessen zunimmt:

a) Zwei Wassermengen gleicher Masse und verschiedener Temperatur werden gemischt.

b) Zwei gleiche, adiabatisch isolierte Gefäße enthalten ideale Gase von gleicher Masse und mit verschiedenen Drücken. Die beiden Gefäße werden durch ein Rohr miteinander verbunden, so daß sich der Druck ausgleicht.

33. Der Ausdruck für die infinitesimale Wärmemenge δQ ist nur für thermisch homogene Systeme holonom. Man zeige, daß er für thermisch inhomogene Systeme nichtholonom ist.

34. Nach CARATHEODORY besteht der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für quasistatische Prozesse darin, daß der Ausdruck für die infinitesimale Wärmemenge δQ holonom ist. In seiner „Thermodynamik" sieht PLANCK diese bemerkenswerte Tatsache als eine triviale Feststellung an, die keine bedeutende Aussage über die Eigenschaften von Systemen darstellt. Er berechnet den Ausdruck $\delta Q/T$ für ein ideales Gas und weist direkt nach, daß er ein vollständiges Differential ist. Um zu zeigen, daß $\delta Q/T$ auch für jedes beliebige System ein vollständiges Differential darstellt, betrachtet PLANCK ein zusammengesetztes System, das aus dem betrachteten System S und einem idealen Gas G besteht. Er läßt das zusammengesetzte System $G + S$ einen Kreisprozeß ausführen, bei dem es von außen keine Wärme aufnimmt. Weil dabei G und S einzeln Kreisprozesse durchlaufen, gilt die Gleichung

$$\oint\limits_G \frac{\delta Q}{T} + \oint\limits_S \frac{\delta Q}{T} = 0\,.$$

Daraus ergibt sich mit Hilfe der schon bewiesenen Relation

$$\oint\limits_G \frac{\delta Q}{T} = 0$$

die Beziehung

$$\oint\limits_S \frac{\delta Q}{T} = 0\,.$$

PLANCK schließt daraus, daß $\delta Q/T$ für jedes System ein vollständiges Differential darstellt.

T. A. AFANASJEWA-EHRENFEST wies darauf hin, daß der PLANCKsche Beweis einen Fehler enthält. Worin besteht dieser Fehler?

35. Man beweise, daß eine Isotherme eine Adiabate nicht zweimal schneiden kann.

36. Es ist zu zeigen, daß eine PFAFFsche Form in zwei Veränderlichen immer holonom ist.

37. Man beweise, daß man im Falle einer nichtholonomen PFAFFschen Form zwei beliebige Punkte x_1^0, x_2^0, x_3^0 und x_1^1, x_2^1, x_3^1 durch eine Adiabate miteinander verbinden kann.

38. Nach dem GIBBSschen Theorem ist die Entropie eines Gemisches aus zwei idealen Gasen gleich der Summe aus den Entropien der einzelnen Gase, wenn man voraussetzt, daß jedes Gas vor der Durchmischung das gleiche Volumen wie das Gemisch einnimmt. Man zeige, daß dieser Satz im Falle identischer Gase nicht gilt und erkläre das GIBBSsche Paradoxon.

39. 30 l NO diffundieren bei einem konstanten Gesamtdruck von 2 atm und einer Temperatur von 0 °C in 30 l SO_2. Wie groß ist der Entropiezuwachs?

40. Die Entropie eines aus ν Molen bestehenden idealen Gases, das bei der Temperatur T das Volumen νV besitzt (V ist das Molvolumen), ist

$$S_\nu = \nu C_V \ln T + \nu R \ln \nu V + b_\nu\,.$$

Wie muß die Konstante b_ν von ν (und folglich von der Teilchenzahl $N = \nu N_0$, wobei N_0 die LOSCHMIDTsche Zahl ist) abhängen, damit die Entropie additiv ist?

41. Unter der Annahme, daß zwischen der Entropie S und der Wahrscheinlichkeit W eines Zustandes ein bestimmter funktionaler Zusammenhang besteht (BOLTZMANNsches Prinzip), beweise man mit Hilfe allgemeiner Eigenschaften der Entropie und Wahrscheinlichkeit die BOLTZMANNsche Beziehung

$$S = k \ln W + \text{const}\,.$$

42. Zwei Körper mit Temperaturen von 27 und 28 °C werden in Kontakt gebracht. Nach einer bestimmten Zeit ist die Wärmemenge 1 erg vom wärmeren auf den kälteren Körper übergegangen. Wie ändert sich dabei die Wahrscheinlichkeit des Zustandes der beiden Körper? Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Übergang? Man beantworte diese Fragen für den Fall, daß eine Wärmemenge von $1{,}2 \cdot 10^{-9}$ erg übertragen wird.

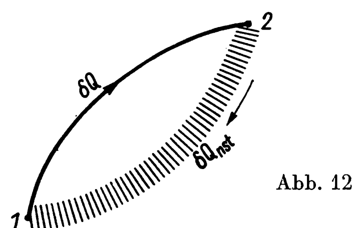


Abb. 12

43. Ein System möge reversibel vom Zustand *1* in den Zustand *2* übergehen (Abb. 12) und dabei aus einem Thermostaten die Wärmemenge δQ aufnehmen und die Arbeit δW leisten. Danach kehre das System irreversibel in den Zustand *1* zurück, wobei es dem Thermostaten die Wärmemenge δQ_{nst} entnehmen und die Arbeit δW_{nst} leisten soll. Man zeige, daß beim nichtstatischen Übergang vom System weniger Arbeit geleistet wird als beim quasistatischen. (Es ist zu beachten, daß bei Anwesenheit nichtstatischer Übergänge ein Kreisprozeß möglich ist, bei dem eine von Null verschiedene Arbeit geleistet und einem Thermostaten Wärme entzogen wird.)

44. Das Vorzeichen des Ausdehnungskoeffizienten von Wasser ändert sich bei der Temperatur von 4 °C und ist für $0\ °C < t < 4\ °C$ negativ. Man zeige, daß sich Wasser bei adiabatischer Kompression im angegebenen Temperaturintervall abkühlt; im Gegensatz dazu erwärmen sich dabei andere Flüssigkeiten und alle Gase.

45. Warum kann man Wasser durch Abkühlung (Erwärmung) mit Hilfe einer adiabatischen Expansion nicht auf die Temperatur von 4 °C bringen?

46. Eine bestimmte Wassermenge wird einem Kreisprozeß zwischen den Temperaturen 2 und 6 °C unterworfen. Dabei dehnt es sich bei 6 °C isotherm aus und wird bei 2 °C isotherm komprimiert. Wegen der Anomalie des Wassers bei $t < 4$ °C wird bei beiden Temperaturen Wärme zugeführt und vollständig in Arbeit verwandelt, was dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widerspricht. Wie kann man diesen Widerspruch erklären?

47. Mit Hilfe der Grundgleichung der Thermodynamik ist die MAXWELLsche Regel abzuleiten, nach der im (V, p)-Diagramm die beiden Flächen, die durch die VAN DER WAALSsche Isotherme und die dem Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf entsprechende Gerade begrenzt werden, einander gleich sind (Abb. 13).

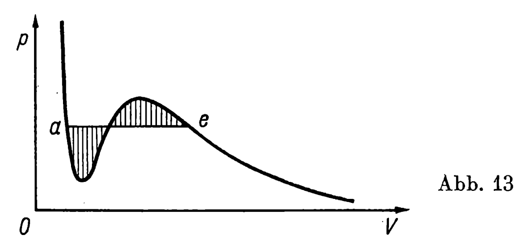


Abb. 13

48. Man bestimme die Entropie und die Adiabatengleichung eines VAN DER WAALSschen Gases.

49. Man berechne die Differenz $C_p - C_V$ für ein VAN DER WAALSsches Gas.

50. Mit Hilfe der Differentialgleichung (3.50), die die thermische mit der kalorischen Zustandsgleichung verknüpft, soll gezeigt werden, daß die thermische Zustandsgleichung eines idealen Paramagnetikums die Form $M = f(H/T)$ besitzt.

51. Man zeige, daß die innere Energie für Paramagnetika, die dem CURIEschen Gesetz $\varkappa = C/T$ genügen, nicht von der Magnetisierung M (oder dem Magnetfeld H) abhängt ($\varkappa$ ist die paramagnetische Suszeptibilität und C die CURIEsche Konstante).

52. Die Differenz $C_E - C_\lambda$ zwischen den spezifischen Wärmen bei konstanter Spannung und bei konstanter Dehnung ist für einen festen elastischen Stab zu bestimmen.

53. Man berechne die Differenz $C_E - C_D$ zwischen den spezifischen Wärmen eines Dielektrikums bei konstantem Feld E und bei der konstanten dielektrischen Verschiebung D.

54. Es ist zu zeigen, daß die spezifische Wärme C_V nicht vom Volumen abhängt, wenn die Zustandsgleichung so beschaffen ist, daß der Druck linear von der Temperatur abhängt.

55. Man zeige, daß eine CARNOT-Maschine unter allen Maschinen, die innerhalb desselben Temperaturintervalls nach beliebigen anderen Kreisprozessen arbeiten, den größten Wirkungsgrad besitzt.

56. Wie groß ist der Wirkungsgrad einer STIRLINGschen Luftmaschine? Der STIRLINGsche Kreisprozeß besteht aus den beiden Isothermen $T = T_1$ und $T = T_2$ sowie den beiden Isochoren $V = V_1$ und $V = V_2$. Man vergleiche den berechneten Wirkungsgrad mit dem einer CARNOT-Maschine, die zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 arbeitet.

57. Man berechne den Wirkungsgrad eines OTTO-Motors, in dem der Kraftstoff bei konstantem Volumen verbrennt. Abb. 14 zeigt das Indikatordiagramm des OTTOschen Kreisprozesses. Sein Parameter ist die Verdichtung $\varepsilon = V_1/V_2$.

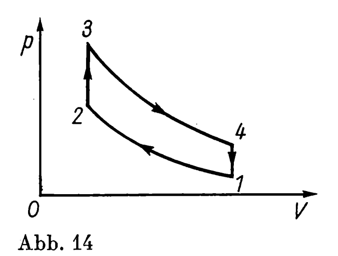


Abb. 14

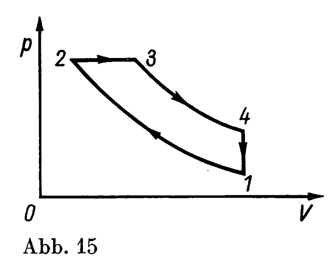


Abb. 15

58. Man bestimme den Wirkungsgrad eines DIESEL-Motors, dessen Indikatordiagramm in Abb. 15 dargestellt ist. Die Parameter des Kreisprozesses sind die Verdichtung $\varepsilon = V_1/V_2$ und der isobare Expansionsgrad $\varrho = V_3/V_2$.

59. Man berechne die thermodynamischen Wirkungsgrade einer Wärmepumpe (φ) und einer Kältemaschine (ψ) für den Fall, daß die beiden Maschinen nach dem umgekehrten CARNOTschen Kreisprozeß zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 arbeiten ($T_1 > T_2$). Man zeige, daß Änderungen der Temperaturen T_1 und T_2 sowohl φ als auch ψ verschieden beeinflussen.

60. In einem untersetzenden Wärmetransformator entzieht die Wärmekraftmaschine dem Körper mit der höheren Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_1, führt dem Körper mit der tieferen Temperatur T_2 den Anteil Q_2 dieser Wärmemenge zu und leistet die Arbeit W, die von der Wärmepumpe benutzt wird, um einem Medium mit der Temperatur T_0 ($T_0 < T_2$) die Wärmemenge Q_0 zu entziehen und die Wärmemenge Q_2' auf den Körper der Temperatur T_2 zu übertragen. Der Wärmetransformator leistet insgesamt keine Arbeit,

sondern führt dem Körper mit der Temperatur T_2 auf Kosten der Wärmemenge Q_1 des Körpers mit der Temperatur T_1 die Wärmemenge $Q = Q_2 + Q_2'$ zu. Als Übersetzungsverhältnis n_- des untersetzenden Wärmetransformators bezeichnet man das Verhältnis der Wärmemenge Q zur Wärmemenge Q_1 ($n_- = Q/Q_1$). Man drücke n_- durch die thermodynamischen Wirkungsgrade η und φ der Wärmekraftmaschine und der Wärmepumpe sowie die Temperaturen T_1, T_2 und T_0 aus. Dabei soll angenommen werden, daß Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe CARNOT-Maschinen sind.

61. In einem übersetzenden Wärmetransformator entzieht die Wärmekraftmaschine dem Körper mit der tieferen Temperatur T_2 die Wärmemenge Q_2, gibt die Wärmemenge Q_0 an ein Medium mit der noch tieferen Temperatur T_0 ab und leistet die Arbeit W, die von einer Wärmepumpe dazu aufgewendet wird, dem Körper mit der Temperatur T_2 die Wärmemenge Q_2' zu entziehen und dem Körper mit der höheren Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_1 zuzuführen. Insgesamt bewirkt eine solche Kombination aus Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe also die Übertragung der Wärmemenge Q_1 vom kälteren Körper auf den wärmeren Körper. Als Übersetzungsverhältnis n_+ eines übersetzenden Wärmetransformators bezeichnen wir das Verhältnis der Wärmemenge Q_1 zur Wärmemenge $Q = Q_2 + Q_2'$ ($n_+ = Q_1/Q$). Man drücke n_+ durch die thermodynamischen Wirkungsgrade η und φ der Wärmekraftmaschine und der Wärmepumpe sowie die Temperaturen T_1, T_2 und T_0 aus. Es wird vorausgesetzt, daß beide Wärmemaschinen CARNOT-Maschinen sind.

62. Nach BOLTZMANN gibt es im Universum keine ausgezeichnete Zeitrichtung, weil alle Prozesse letztlich reversibel sind. Innerhalb der Fluktuationen existiert jedoch eine ausgezeichnete Zeitrichtung, und zwar die vom weniger wahrscheinlichen Zustand (Vergangenheit) zum wahrscheinlicheren Zustand (Zukunft) (vgl. das Zitat im Abschn. 3.10., das den „Vorlesungen über Gastheorie" von BOLTZMANN entnommen wurde [12]). BOLTZMANN und SMOLUCHOWSKI nahmen an, daß die Umkehrbarkeit physikalischer Erscheinungen absoluten Charakter besitzt. Warum ist diese Annahme falsch?

63. Man beweise nach PLOTKIN, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik über die Entropiezunahme nicht auf das Universum als Ganzes oder einen beliebigen unendlichen Teil desselben anwendbar ist.

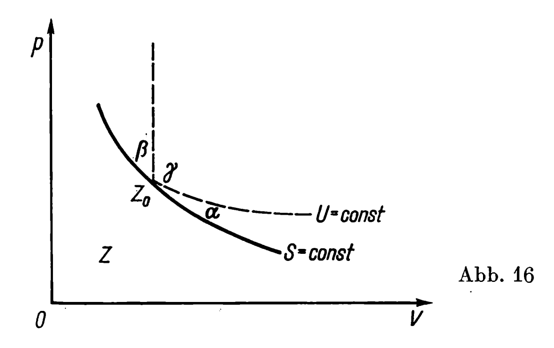


Abb. 16

64. Im (V, p)-Diagramm der Abb. 16 sind von einem beliebigen Zustand Z_0 aus nach beiden Seiten die Adiabate, nach oben die Isochore und nach rechts die Linie konstanter innerer Energie eingezeichnet. Zustände, die nicht auf der Adiabaten liegen, sind von Z_0 aus durch quasistatische adiabatische Prozesse nicht erreichbar. Man zeige, daß man von Z_0 aus durch nichtstatische adiabatische Prozesse jeden beliebigen Zustand aus den Gebieten α, β und γ, aber keinen Zustand aus dem Gebiet Z erreichen kann.

4. Dritter Hauptsatz

Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts (1906) fand Nernst den dritten Hauptsatz der Thermodynamik, der nach langjähriger Diskussion zur Zeit ebenso gut begründet ist wie die ersten beiden Hauptsätze.[1])

Sein unmittelbares Anwendungsgebiet sind Prozesse bei tiefen Temperaturen. Darüber hinaus spielt er jedoch auch bei höheren Temperaturen eine bedeutende Rolle.

4.1. Formulierung des dritten Hauptsatzes

Historisch gesehen hängt die Entdeckung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik mit der Bestimmung der sogenannten chemischen Affinität zusammen. Das ist eine Größe, die die Fähigkeit verschiedener Stoffe, chemisch miteinander zu reagieren, charakterisiert und durch die Arbeit W der chemischen Kräfte bei der betreffenden Reaktion bestimmt wird.

Wie wir sehen werden (s. Abschn. 6.1.), kann die chemische Affinität W mit Hilfe des ersten und zweiten Hauptsatzes nur bis auf eine unbestimmte Funktion J berechnet werden. Um J zu bestimmen, sind zusätzlich zu den beiden Hauptsätzen neue empirische Kenntnisse erforderlich.

Aus diesem Grund führte Nernst umfangreiche experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Stoffen bei tiefen Temperaturen durch. Das Ergebnis dieser Experimente war die Formulierung des dritten Hauptsatzes: *Bei Annäherung der Temperatur T an den absoluten Nullpunkt hört die Entropie eines beliebigen Gleichgewichtssystems auf, von irgendwelchen thermodynamischen Parametern abzuhängen, und nimmt einen konstanten Wert an*, d. h., es gilt

$$S \to S_0 = \text{const} \quad \text{für} \quad T \to 0$$

oder

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \tag{4.1}$$

und

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = 0 \,. \tag{4.2}$$

Dabei wurde mit ΔS die Differenz $S - S_0$ und mit x ein beliebiger thermodynamischer Parameter (a oder A) bezeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit der Entropie eines Gleichgewichtssystems besitzt also in der Nähe des absoluten Nullpunkts ($T \to 0$) bei verschiedenen Werten eines beliebigen thermodynamischen Parameters (z. B. bei verschiedenen Werten V_1, V_2, V_3 des Systemvolumens) nach dem dritten Hauptsatz die in Abb. 17 dargestellte Form.

---

[1]) Das Problem einer befriedigenden statistischen Begründung des dritten Hauptsatzes ist jedoch bisher noch offen, und seine weit verbreitete Erklärung durch die fehlende Entartung des Grundniveaus eines Systems ist ungenügend.

Dem Grenzwert S_0 der Entropie kommt keinerlei physikalische Bedeutung zu, da er nicht von den thermodynamischen Parametern des Systems abhängt. Er kann daher gleich Null gesetzt werden. Wie die statistische Untersuchung dieser Frage zeigt, ist die Entropie ihrem Wesen nach nur bis auf eine willkürliche Konstante genau bestimmt (wie z. B. auch das elektrostatische Potential in einem beliebigen Punkt des Feldes). Deshalb erscheint es nicht sinnvoll, eine „absolute Entropie" einzuführen, wie PLANCK und viele andere Autoren es taten.

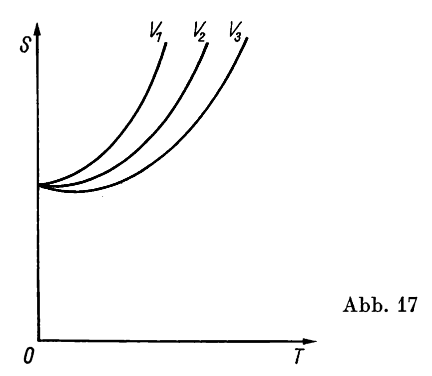


Abb. 17

Die Konstanz der Entropie ($S \to 0$) für $T \to 0$ bedeutet, daß die Nullisotherme mit der (Null-) Adiabaten übereinstimmt. Es gibt nun eine Reihe von Stoffen (einige Legierungen, Glyzerin, CO, NO u. a.), für die $\Delta S = S(T, x_2) - S(T, x_1)$ bei $T \to 0$ gegen eine von Null verschiedene Größe strebt.

Eine sorgfältige Analyse zeigte jedoch, daß dieser scheinbare Widerspruch zum dritten Hauptsatz mit dem „Einfrieren" der genannten Stoffe in metastabilen Nichtgleichgewichtszuständen zusammenhängt, in denen sie sich längere Zeit (einige Tage oder Wochen) befinden können, bevor sie in die stabilen Gleichgewichtszustände übergehen. Werden die Messungen in großen Zeitintervallen vorgenommen, so zeigt sich stets, daß die Entropiedifferenz ΔS für $T \to 0$ verschwindet.

Zur Zeit ist die Gültigkeit des dritten Hauptsatzes für alle thermodynamischen Gleichgewichtssysteme gesichert.

4.2. Einige Folgerungen aus dem dritten Hauptsatz

Aus dem dritten Hauptsatz ergibt sich eine Reihe wichtiger Aussagen, von denen wir nur einige näher betrachten wollen (s. auch die Abschn. 6.1., 7.3., die Aufgaben 68, 103 u. a.).

1. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Aus dem dritten Hauptsatz folgt unmittelbar die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Um das zu zeigen, betrachten wir einen CARNOTschen Kreisprozeß (s. Abb. 9, S. 74) zwischen den Wärmereservoiren $T_1 = T$ und $T_2 = 0$.

Nach dem zweiten Hauptsatz gilt für diesen Kreisprozeß

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

oder

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0.$$

Wegen $\Delta S_{12} = Q/T\,(Q \neq 0)$, $\Delta S_{23} = 0$ (adiabatischer Prozeß), $\Delta S_{34} = 0$ (dritter Hauptsatz) und $\Delta S_{41} = 0$ (adiabatischer Prozeß) folgt $Q/T = 0$, obwohl $Q \neq 0$ gewählt wurde.

Der entstehende Widerspruch zeigt, daß man nicht mit einer Nullisothermen arbeiten darf. Die absolute Temperatur Null ist unerreichbar!

Diese Aussage ist ihrem Inhalt nach dem dritten Hauptsatz äquivalent. Ist also der dritte Hauptsatz falsch, so kann man den absoluten Temperaturnullpunkt erreichen; ist der absolute Nullpunkt erreichbar, so kann die Differenz von Entropiewerten am absoluten Nullpunkt von Null verschieden sein (vgl. Aufgabe 67). Aus diesem Grund bezeichnet man den dritten Hauptsatz der Thermodynamik oft auch als *das Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts.*

2. Eigenschaften der thermischen Koeffizienten für $T \to 0$. Der thermische Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

und der Spannungskoeffizient

$$\gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

sowie allgemein die thermodynamischen Größen $(\partial a/\partial T)_A$ und $(\partial A/\partial T)_a$ müssen auf Grund des dritten Hauptsatzes für $T \to 0$ selbst gegen Null streben.

Subtrahiert man nämlich auf beiden Seiten der Grundgleichung der Thermodynamik (3.32)

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$$

das Differential d (TS), so ergibt sich

$$-S\mathrm{d}T = \mathrm{d}(U - TS) + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i.$$

Daraus folgt

$$\mathrm{d}F = -\,S\,\mathrm{d}T - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i \tag{4.3}$$

mit

$$F = U - TS.$$

Da $\mathrm{d}F$ ein vollständiges Differential ist, gilt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{T,a_j} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_j}. \tag{4.4}$$

Nach dem dritten Hauptsatz hört die Entropie bei $T \to 0$ auf, von den Zustandsparametern abzuhängen, d. h., es ist nach (4.2)

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{T,a_j} = 0.$$

Demnach ergibt sich

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_j} = 0. \tag{4.5}$$

Addiert man ferner auf beiden Seiten von (4.3) das Differential $\mathrm{d}(\sum_i A_i a_i)$, so erhält man

$$\mathrm{d}Z = - S\,\mathrm{d}T + \sum_i a_i\,\mathrm{d}A_i \tag{4.6}$$

mit $Z = F + \sum A_i a_i$. Daraus folgt

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial A_i}\right)_{T, A_j} = \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_{A_j} \tag{4.7}$$

und gemäß (4.2)

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_{A_j} = 0. \tag{4.8}$$

Speziell für $a = V$ und $A = p$ ergeben sich aus (4.5) und (4.8) die Beziehungen

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Demnach streben der thermische Ausdehnungskoeffizient α und der Spannungskoeffizient γ für $T \to 0$ gegen Null.

Setzt man die verallgemeinerten Kräfte A_i gleich der Oberflächenspannung σ, der elektromotorischen Kraft E eines galvanischen Elements usw., so folgt aus (4.5), daß alle diese Größen für $T \to 0$ aufhören, von der Temperatur abzuhängen. Der Temperaturkoeffizient $(\partial \sigma / \partial T)$ der Oberflächenspannung, der Temperaturkoeffizient $(\partial E / \partial T)$ der elektromotorischen Kraft usw. verschwinden also bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt. Entsprechend erhält man aus (4.8) für $a = M$, P usw. die Aussagen, daß der Temperaturkoeffizient $(\partial M / \partial T)_H$ der Magnetisierung, der Temperaturkoeffizient $(\partial P / \partial T)_E$ der Polarisation usw. für $T \to 0$ gegen Null gehen.

Diese Schlußfolgerungen aus dem dritten Hauptsatz wurden experimentell bestätigt.

3. Berechnung der Entropie und Eigenschaften der spezifischen Wärmen für $T \to 0$. Die Berechnung aller thermodynamischen Funktionen wird durch den dritten Hauptsatz bedeutend vereinfacht. Vor seiner Aufstellung mußten zur Bestimmung der Entropie die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme sowie die thermische Zustandsgleichung bekannt sein (s. Abschn. 3.7.).

Der dritte Hauptsatz ermöglicht die Berechnung der Entropie ohne die thermische Zustandsgleichung (die für dichte Medien ohnehin nicht bekannt ist) allein mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Aus der Definition der spezifischen Wärmen

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{4.9}$$

erhalten wir nämlich unter Verwendung des dritten Hauptsatzes

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T}\, \mathrm{d}T \quad \text{bzw.} \quad S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, \mathrm{d}T. \tag{4.10}$$

Das wichtige Problem der Entropieberechnung läuft also darauf hinaus, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen zu bestimmen. Daraus erklärt sich auch die Tatsache, daß das Problem der spezifischen Wärme zu Beginn des 20. Jahrhunderts in der Physik einen bedeutenden Platz einnahm. Einstein, Debye, Born, Kramers u. a. befaßten sich mit seiner Lösung.

Nach dem dritten Hauptsatz streben die spezifischen Wärmen C_V und C_p für $T \to 0$ nicht nur schlechthin gegen Null, sondern von höherer als erster Ordnung in T.[1]) Das folgt aus (4.9), da nach (4.2) die Ableitungen $(\partial S/\partial T)_V$ und $(\partial S/\partial T)_p$ für $T \to 0$ ebenfalls gegen Null gehen. Über die genaue Form der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen für $T \to 0$ sagt der dritte Hauptsatz nichts aus.

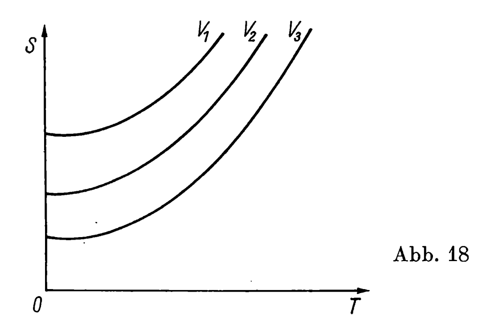


Abb. 18

Die Folgerungen über das Verhalten der spezifischen Wärmen in der Umgebung von $T = 0$ sind im Unterschied zu der Aussage, daß der absolute Nullpunkt der Temperatur unerreichbar ist, dem dritten Hauptsatz nicht äquivalent, da sie die Möglichkeit eines von den Zustandsparametern abhängenden Entropiewertes bei $T = 0$ (s. Abb. 18) nicht ausschließen.

4. Entartung eines idealen Gases. Der Ausdruck (3.35)

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$$

für die Entropie eines idealen Gases, der mit Hilfe der Clapeyronschen Zustandsgleichung $pV = RT$ und der Annahme abgeleitet wurde, daß die spezifische Wärme C_V nicht von der Temperatur abhängt, widerspricht dem dritten Hauptsatz in zweierlei Hinsicht: Erstens hängt S bei tiefen Temperaturen vom Volumen ab, und zweitens strebt die Entropie für $T \to 0$ nicht gegen einen endlichen Wert,

---

[1]) Die Schlußfolgerung, daß die spezifische Wärme für $T \to 0$ gegen Null geht, ergibt sich auch schon aus dem ersten und zweiten Hauptsatz, wobei jedoch entgegen dem dritten Hauptsatz die Möglichkeit offenbleibt, daß die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen linear von T abhängt (vgl. die Lösung von Aufgabe 103).

sondern gegen $-\infty$. Daraus geht hervor, daß ein ideales Gas bei tiefen Temperaturen nicht der CLAPEYRONschen Zustandsgleichung und dem Gesetz $C_V = \text{const}$ genügen kann, sondern andere Eigenschaften besitzen muß. Diese Abweichung eines idealen Gases von den klassischen Gasgesetzen bezeichnet man als *Entartung*.

Der dritte Hauptsatz sagt also die Entartung idealer Gase bei tiefen Temperaturen voraus — eine Vorhersage, die von der Quantenstatistik bestätigt wurde.

Aufgaben

65. Der Druck p und die innere Energie U eines idealen Elektronengases genügen der Beziehung

$$pV = \frac{2}{3}U.$$

Daraus ist die Abhängigkeit der „Nullpunktsenergie" eines Elektronengases von der Elektronenkonzentration zu bestimmen.

66. Man zeige, daß die Annahme, das CURIEsche Gesetz ($\varkappa = C/T$) gelte für Paramagnetika bis zu beliebig tiefen Temperaturen, dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik widerspricht.

67. Man beweise die Äquivalenz der folgenden Formulierungen des dritten Hauptsatzes:

a) Bei Annäherung der Temperatur T an den absoluten Nullpunkt hört die Entropie S eines beliebigen Gleichgewichtssystems auf, von irgendwelchen thermodynamischen Parametern abzuhängen, und nimmt einen konstanten Wert an.

b) Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist unerreichbar.

68. Auf Grund des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik gilt

$$\delta Q = C_V \, \mathrm{d}T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T.$$

Kann man daraus schließen, daß die Wärmemenge δQ für die Nullisotherme (d. h. für $T = 0$ °K und $\mathrm{d}T = 0$) verschwindet und demnach bereits aus dem ersten und zweiten Hauptsatz folgt, daß die Nullisotherme mit der (Null-) Adiabaten übereinstimmt?

69. Zwei mit He II gefüllte Behälter seien durch eine Kapillare miteinander verbunden. Eine Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ verursacht das Druckgefälle $\Delta p = p_2 - p_1$. Wie ist diese Erscheinung zu erklären? Welcher Zusammenhang zwischen ΔT und Δp folgt unter der Annahme, daß sich He II wie ein Gemisch aus zwei Flüssigkeiten verhält, und zwar einer supraflüssigen, die keine Zähigkeit und Entropie und daher auf Grund des dritten Hauptsatzes die Temperatur $T = 0$ besitzt, und einer normalen, die die Eigenschaften einer gewöhnlichen Flüssigkeit hat?

5. Thermodynamische Methoden

Thermodynamische Untersuchungen beruhen auf der Anwendung der Hauptsätze. Man kennt die Methode der Kreisprozesse und die Methode der thermodynamischen Potentiale.

5.1. Methode der Kreisprozesse

1. Die Methode der Kreisprozesse besteht darin, daß man einen geeigneten reversiblen Kreisprozeß auswählt und darauf den ersten Hauptsatz

$$\oint \delta Q = W \tag{5.1}$$

und den zweiten Hauptsatz

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{5.2}$$

anwendet. Dabei kommen natürlich nur solche Zustandsänderungen in Betracht, für die sich die in (5.1) und (5.2) vorkommenden Integrale berechnen lassen. Man nimmt an, daß das betrachtete System einen Carnotschen Kreisprozeß ausführt, und benutzt die Gln. (5.1) und (5.2), um seinen Wirkungsgrad auszudrücken; diesen setzt man gleich dem Verhältnis $(T_1 - T_2)/T_1$.

2. Wir benutzen die Methode der Kreisprozesse, um die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zu bestimmen. Dazu betrachten wir eine Flüssigkeitslamelle, die sich in einem Drahtbügel befindet. Sie möge einen Carnotschen Kreisprozeß ausführen, den wir im (Σ, σ)-Diagramm (Abb. 19) darstellen (Σ ist

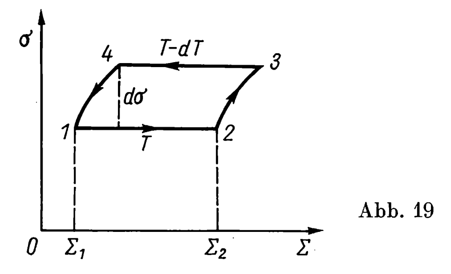


Abb. 19

die Lamellenoberfläche und σ die Oberflächenspannung). Im Anfangszustand *1* sei der Flächeninhalt gleich Σ_1 und die Oberflächenspannung gleich σ. Die Lamelle möge sich isotherm ausdehnen, bis der Zustand *2* erreicht ist. Dabei ändert sich die Oberflächenspannung nicht. Erfahrungsgemäß ist die Zunahme der Lamellenoberfläche mit einer Abkühlung verbunden. Um zu erreichen, daß der Prozeß isotherm verläuft, muß man daher auf dem Abschnitt zwischen *1* und *2* bei der Temperatur T die Wärmemenge Q zuführen. Von *2* nach *3* möge sich die Lamelle adiabatisch ausdehnen. Dabei nimmt die Temperatur um $\mathrm{d}T$ ab und die Ober-

flächenspannung um $d\sigma$ zu. Auf dem Abschnitt zwischen *3* und *4* erfolgt eine isotherme Kontraktion der Lamelle, wobei ihr die Wärmemenge Q_2 entzogen wird. Durch die anschließende adiabatische Kontraktion gelangt man zum Anfangszustand *1* zurück.

Bei diesem Kreisprozeß leistet die Lamelle die Arbeit $W = Q_1 - Q_2$, die im (Σ, σ)-Diagramm durch die umlaufene Fläche dargestellt wird. Sie ist negativ, weil der Kreisprozeß entgegen dem Uhrzeigersinn durchlaufen wurde. Es gilt also $W = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)\,d\sigma$. Für den Wirkungsgrad folgt daraus

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = -\frac{(\Sigma_2 - \Sigma_1)\,d\sigma}{Q_1}.$$

Da es sich um einen CARNOTschen Kreisprozeß handelt, gilt andererseits die Beziehung

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}.$$

Setzt man die beiden Ausdrücke für η einander gleich, so entsteht

$$-\frac{(\Sigma_2 - \Sigma_1)\,d\sigma}{Q_1} = \frac{dT}{T}$$

oder

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\Sigma = -\frac{Q_1}{\Sigma_2 - \Sigma_1}\,\frac{1}{T}.$$

Die Größe $Q_1/(\Sigma_2 - \Sigma_1) = r$ ist die latente Bildungswärme je Flächeneinheit der Lamelle. Damit ergibt sich

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\Sigma = -\frac{r}{T}. \tag{5.3}$$

Die Änderung der Oberflächenspannung je Grad ist also der absoluten Temperatur umgekehrt proportional.

In ähnlicher Weise findet man die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes, der elektromotorischen Kraft usw. Diese Gesetzmäßigkeiten lassen sich ebenso wie (5.3) mit Hilfe anderer thermodynamischer Methoden einfacher bestimmen (s. unten).[1]

Das oben behandelte Beispiel sowie die Aufgaben 70, 71 und 72 zeigen, wie die thermodynamischen Sätze bei der Methode der Kreisprozesse angewandt werden.

Die Methode der Kreisprozesse ist die älteste thermodynamische Methode. CARNOT, CLAUSIUS und NERNST benutzten ausschließlich dieses Verfahren. Die Methode der Kreisprozesse kann grundsätzlich bei der Lösung beliebiger Probleme angewandt werden, besitzt aber den großen Nachteil, daß ad hoc ein geeigneter Kreisprozeß gewählt werden muß. Von der Wahl des Kreisprozesses, die durch nichts bestimmt wird, hängt der Erfolg bei der Lösung eines Problems ab.

Bei thermodynamischen Untersuchungen benutzt man gegenwärtig vor allem die Methode der thermodynamischen Potentiale.

---

[1]) Die Methode der Kreisprozesse wird in den Aufgaben 70, 71 und 72 angewandt, um die angegebenen Temperaturabhängigkeiten zu bestimmen; ferner wird dort ein weiteres Problem gelöst.

5.2. Methode der thermodynamischen Potentiale

1. Die Methode der thermodynamischen Potentiale wurde von GIBBS entwickelt. Sie besitzt rein analytischen Charakter und geht von der Grundgleichung der Thermodynamik

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i \tag{5.4}$$

aus. Mit Hilfe der Gl. (5.4) können dem betrachteten System unter bestimmten Bedingungen Zustandsfunktionen (thermodynamische Potentiale) zugeordnet werden. Zwischen ihnen und den übrigen Zustandsgrößen bestehen Beziehungen, die es gestatten, bestimmte physikalische Prozesse zu analysieren.

Wie wir im folgenden sehen werden, kann man die thermischen Zustandsgleichungen und die kalorische Zustandsgleichung sowie die entsprechenden Eigenschaften von Systemen mit Hilfe eines einzigen thermodynamischen Potentials erhalten.

2. Zunächst betrachten wir einfache Systeme. In diesem Fall lautet die Grundgleichung der Thermodynamik für quasistatische Prozesse

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$$

oder, falls $A = p$ und $a = V$ gewählt wird,

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V; \tag{5.5}$$

Die Gl. (5.5) stellt einen Zusammenhang zwischen den fünf Zustandsfunktionen T, S, U, p und V dar. Der Zustand eines einfachen Systems wird jedoch durch zwei Parameter bestimmt. Wählt man von den fünf angegebenen Größen zwei als unabhängige Veränderliche, so enthält die Gl. (5.5) drei unbekannte Funktionen, die man aus (5.5), der thermischen Zustandsgleichung

$$p = p(T, V) \tag{5.6}$$

und der kalorischen Zustandsgleichung

$$U = U(T, V) \tag{5.7}$$

bestimmen kann.

Neben der Beziehung (5.5) sind also zwei weitere Gleichungen erforderlich, obwohl zwischen den Funktionen p und U auf Grund des zweiten Hauptsatzes außerdem noch die Relation

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \tag{5.8}$$

besteht. Das ist deshalb so, weil die Beziehung (5.8) einen differentiellen Zusammenhang darstellt. Man kann daher mit ihrer Hilfe die Abhängigkeit der gesuchten Funktion nur von einem Argument bestimmen, während eine beliebige Funktion des anderen Arguments offen bleibt. Um die drei in (5.5) vorkommenden unbekannten Funktionen zu ermitteln, müssen wir also tatsächlich neben der Beziehung (5.5) die thermische und kalorische Zustandsgleichung benutzen. An der zuletzt genannten Gleichung interessiert jedoch nur die Abhängigkeit der inneren Energie von der

Temperatur T, also die Beziehung $U = U(T, C)$ mit C als konstantem Volumen. Die Kenntnis der Volumenabhängigkeit von U ist wegen (5.8) nicht erforderlich.

Wird dagegen die innere Energie in Abhängigkeit von S und V betrachtet, so erfordert die Bestimmung der übrigen drei Veränderlichen neben (5.5) nur die eine Gleichung

$$U = U(S, V). \tag{5.9}$$

Ist die Beziehung (5.9) bekannt, so folgen die beiden verbleibenden Veränderlichen wegen (5.5) durch Differentiation. Es gilt

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \tag{5.10}$$

und

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{5.11}$$

Aus der Beziehung

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$$

für die zweite Ableitung $(\partial^2 U/\partial S^2)_V$ ergibt sich

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}; \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V_0}\,\varepsilon_S$$

und

$$\varepsilon_S = V_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S.$$

Gleichsetzen der gemischten Ableitungen $(\partial^2 U/\partial S \partial V = \partial^2 U/\partial V \partial S)$ liefert

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{5.12}$$

Nach dem eingangs Gesagten ist die innere Energie U in Abhängigkeit von S und V als thermodynamisches Potential anzusehen. Die übrigen Veränderlichen (T und p) ergeben sich durch Differentiation von U nach S und V; mit anderen Worten: alle thermodynamischen Eigenschaften eines Systems lassen sich durch Ableitungen von $U(S, V)$ nach den Argumenten ausdrücken. Dabei werden die thermischen Eigenschaften durch die zweiten Ableitungen bestimmt.

Die innere Energie U als Funktion der unabhängigen Veränderlichen S und V bezeichnet man auch deshalb als thermodynamisches Potential, weil die Beziehung

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

zwischen innerer Energie und Druck der Gleichung zwischen Potential und Kraft in der Mechanik

$$F_x = -\partial V/\partial x,\ F_y = -\partial V/\partial y,\ F_z = -\partial V/\partial z$$

analog ist.

Für praktische Rechnungen ist das thermodynamische Potential $U = U(S, V)$ kaum geeignet, da eine der beiden unabhängigen Veränderlichen, die Entropie S, nicht unmittelbar gemessen werden kann.

Nimmt man im Falle eines einfachen Systems an Stelle von S und V zwei beliebige andere Größen als unabhängige Veränderliche, so ist die innere Energie U kein thermodynamisches Potential. Es zeigt sich jedoch, daß man auch dann an Stelle der beiden Gleichungen

$$p = p(T, V), \quad U = U(T, C)$$

eine Funktion der gewählten unabhängigen Veränderlichen angeben kann, die wie $U(S, V)$ ein thermodynamisches Potential ist.

Wir wählen T und V als unabhängige Veränderliche. Durch Subtraktion von $\mathrm{d}(TS)$ auf beiden Seiten von (5.5) entsteht eine Gleichung, die die beiden Differentiale $\mathrm{d}T$ und $\mathrm{d}V$ enthält.[1]) Es ergibt sich

$$-S\,\mathrm{d}T = \mathrm{d}(U - TS) + p\,\mathrm{d}V.$$

Mit der Bezeichnung

$$U - TS = F \tag{5.13}$$

folgt

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V. \tag{5.14}$$

Daraus ergibt sich

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5.15}$$

und

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{5.16}$$

Die Gl. (5.16) stellt die thermische Zustandsgleichung dar. Kennt man $F = F(V, T)$, so kann aus (5.16) die Funktion $p = p(V, T)$ bestimmt werden.

Mit Hilfe der zweiten Ableitung der Funktion F erhält man die kalorischen Größen, nämlich die spezifische Wärme

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \tag{5.17}$$

die Kompressibilität (oder den isothermen Elastizitätsmodul $\varepsilon_T = 1/\beta$)

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V_0\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}$$

1) Eine solche Transformation einer Differentialform heißt LEGENDRE-Transformation.

sowie die Gleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{5.18}$$

Die Funktion $F(T, V)$ ist demnach ein thermodynamisches Potential. Sie wurde von Helmholtz eingeführt und wird als *freie Energie* bezeichnet, weil das System bei isothermen Prozessen auf Kosten von F — und nicht von U, wie bei adiabatischen Zustandsänderungen — Arbeit leistet. Aus (5.14) folgt nämlich für $T = \text{const}$

$$p\,\mathrm{d}V = -\,\mathrm{d}F.$$

Die freie Energie $F = U - TS$ spielt also bei isothermen Prozessen dieselbe Rolle wie die innere Energie U bei adiabatischen. Die Größe TS heißt *gebundene Energie.*

Benutzt man T und p als unabhängige Veränderliche, so erhält man das thermodynamische Potential $Z(T, p) = U - TS + pV$.

Um das zu zeigen, gehen wir in der Gleichung

$$\mathrm{d}F = -\,S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$$

mit Hilfe der Legendre-Transformation zu den Veränderlichen T und p über, indem wir auf beiden Seiten von (5.14) das Differential $\mathrm{d}(pV)$ addieren. Es folgt

$$\mathrm{d}(F + pV) = -\,S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p$$

oder

$$\mathrm{d}Z = -\,S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \tag{5.19}$$

mit

$$Z = F + pV = U - TS + pV. \tag{5.20}$$

Aus (5.19) ergibt sich dann

$$S = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p, \qquad V = \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T. \tag{5.21}$$

Die zweite der Gleichungen (5.21) liefert die thermische Zustandsgleichung. Somit erweist sich also auch die Funktion $Z(T, p) = U - TS + pV$ als thermodynamisches Potential. Sie wird als *freie Enthalpie* bezeichnet.

Mit Hilfe der zweiten Ableitungen von $Z(T, p)$ erhält man die spezifische Wärme

$$C_p = -\,T\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2}\right)_p, \tag{5.22}$$

die Kompressibilität

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial p^2}\right)_T \tag{5.23}$$

sowie die Gleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{5.24}$$

Während das System bei isothermen Prozessen Arbeit auf Kosten der freien Energie leistet, zeigt sich, daß die Abnahme der freien Enthalpie bei isothermen Prozessen gleich der Arbeit ist, die vom sogenannten *erweiterten System* bei adiabatischen Prozessen geleistet wird. Ein solches erweitertes System kann z. B. aus Gas, Zylinder, Kolben und Gewichtsstück bestehen (Abb. 20). Seine Energie E ist

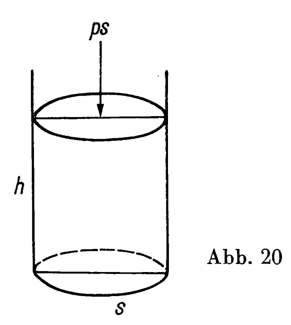


Abb. 20

gleich der Summe aus der inneren Energie U des Gases und der potentiellen Energie $p\,s\,h = p\,V$ des belasteten Kolbens:

$$E = U + pV.$$

Daraus folgt

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p.$$

Bei adiabatischen Prozessen ist die Energieabnahme gleich der vom System geleisteten Arbeit. Daher gilt

$$-(\mathrm{d}E)_S = -V\,\mathrm{d}p$$

und die Arbeit δW_{erw}, die das erweiterte System leistet, wird

$$\delta W_{\mathrm{erw}} = -V\,\mathrm{d}p. \tag{5.25}$$

Weiterhin folgt aus (5.19) für isotherme Prozesse die Beziehung

$$-(\mathrm{d}Z)_T = -V\,\mathrm{d}p.$$

Unter Berücksichtigung von (5.25) ergibt sich damit schließlich

$$-(\mathrm{d}Z)_T = \delta W_{\mathrm{erw}}. \tag{5.26}$$

Greifen am System außer mechanischen auch nichtmechanische Kräfte an (elektrische, magnetische usw.), so besitzt die Änderung der freien Enthalpie Z eine andere Bedeutung. In diesem Fall gilt

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + \delta W_{\mathrm{nichtmech}}. \tag{5.27}$$

Mit Hilfe der LEGENDRE-Transformation [Addition von $\mathrm{d}(-TS + pV)$ auf beiden Seiten von (5.27)] gehen wir von den Differentialen $\mathrm{d}S$ und $\mathrm{d}V$ zu den Differentialen $\mathrm{d}T$ und $\mathrm{d}p$ über. Es folgt

$$-S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p = \mathrm{d}(U - TS + pV) + \delta W_{\mathrm{nichtmech}}$$

und

$$dZ = - S\,dT + V\,dp - \delta W_{\text{nichtmech}}. \tag{5.28}$$

Die Abnahme der freien Enthalpie bei isotherm-isobaren Prozessen in zusammengesetzten Systemen ist also gleich der Arbeit dieser Systeme gegen die an ihnen angreifenden nichtmechanischen Kräfte:

$$-(dZ)_{p,\,T} = \delta W_{\text{nichtmech}}. \tag{5.29}$$

Die freie Enthalpie ist für thermodynamische Betrachtungen deshalb von Bedeutung, weil die unabhängigen Veränderlichen p und T im Gleichgewichtszustand für alle Bestandteile eines zusammengesetzten Systems übereinstimmen. Für praktische Rechnungen ist daher die freie Enthalpie besonders gut geeignet.

Wählt man S und p als unabhängige Veränderliche eines einfachen Systems, so erhält man das thermodynamische Potential $H(S, p) = U + pV$.

Geht man nämlich in der Gleichung

$$T\,dS = dU + p\,dV$$

von den Differentialen dS und dV zu den Differentialen dS und dp über, indem man auf beiden Seiten den Ausdruck $d(pV)$ addiert, so wird

$$T\,dS + V\,dp = d(U + pV)$$

oder

$$dH = T\,dS + V\,dp. \tag{5.30}$$

Die Funktion

$$H = U + pV \tag{5.31}$$

heißt *Enthalpie*. Sie ist ein thermodynamisches Potential, falls als unabhängige Veränderliche S und p benutzt werden. Die Ableitungen von $H(S, p)$ nach S und p bestimmen die folgenden Größen:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \tag{5.32}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \tag{5.33}$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = T\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_p = \frac{T}{C_p},$$

d. h.

$$C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p}, \tag{5.34}$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V_0}{V_0\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S} = -\frac{V_0}{\varepsilon_S}$$

oder

$$\varepsilon_S = -\frac{V_0}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S}. \tag{5.35}$$

Aus (5.30) ergibt sich ferner die Gleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \tag{5.36}$$

Bei bekannter Enthalpie $H(S, p)$ folgt aus (5.33) durch Differentiation von H nach p die Adiabatengleichung des Systems.

Zur physikalischen Bedeutung der Enthalpie bemerken wir, daß ihre Änderung bei isobaren Prozessen gleich der aufgenommenen Wärmemenge ist. Es gilt

$$(\mathrm{d}H)_p = (T\,\mathrm{d}S)_p = (\delta Q)_p = C_p\,\mathrm{d}T$$

mit

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \tag{5.37}$$

Aus diesem Grund bezeichnet man H oft auch als *Wärmefunktion* oder *Wärmeinhalt.*

Darüber hinaus ist die Enthalpie gleich der Energie des erweiterten Systems. Da ganz allgemein die Energieabnahme bei adiabatischen Prozessen mit der geleisteten Arbeit übereinstimmt, erweist sich also die Enthalpieabnahme bei adiabatischen Prozessen als identisch mit der Arbeit des erweiterten Systems:

$$-(\mathrm{d}H)_S = \delta W_{\mathrm{erw}}. \tag{5.38}$$

Wenn neben den mechanischen auch nichtmechanische Kräfte angreifen, so gilt

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + \delta W_{\mathrm{nichtmech}},$$

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}(U + pV) - V\,\mathrm{d}p + \delta W_{\mathrm{nichtmech}}$$

und

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - \delta W_{\mathrm{nichtmech}}.$$

Daraus folgt, daß die Abnahme der Enthalpie bei adiabatisch-isobaren Prozessen in einem zusammengesetzten System gleich der Arbeit der nichtmechanischen Kräfte ist:

$$-(\mathrm{d}H)_{S,p} = \delta W_{\mathrm{nichtmech}}. \tag{5.39}$$

Außer U, F, Z und H gibt es noch weitere thermodynamische Potentiale. Wie man mit Hilfe von (5.5) leicht sieht, ist z. B. die Entropie S als Funktion der unabhängigen Veränderlichen U und V ein thermodynamisches Potential. Es gilt

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V.$$

Daraus folgt

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}, \qquad p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}.$$

Benutzt man S und U als unabhängige Veränderliche, so ist V ein thermodynamisches Potential. Es gilt

$$\mathrm{d}V = \frac{T}{p}\,\mathrm{d}S - \frac{1}{p}\,\mathrm{d}U$$

mit

$$p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S}, \qquad T = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U}{\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S}.$$

Die gebräuchlichsten thermodynamischen Potentiale sind U, F, Z und H. Die freie Energie F und die freie Enthalpie Z werden am häufigsten benutzt, weil die zugehörigen unabhängigen Veränderlichen T, V bzw. T, p experimentell leicht bestimmbar sind.

3. Im Falle zusammengesetzter Systeme existieren *verallgemeinerte thermodynamische Potentiale.* Ausgehend von der Grundgleichung der Thermodynamik

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i, \tag{5.40}$$

erweist sich bei Verwendung der äußeren Parameter a_i und der Entropie S als unabhängige Veränderliche die innere Energie $U(S, a_i)$ als thermodynamisches Potential. Ihr Differential ist

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \tag{5.41}$$

Beschreibt man ein System durch die äußeren Parameter a_i und die Temperatur T, so ergibt sich als thermodynamisches Potential die freie Energie $F = U - TS$. Das Differential $\mathrm{d}F$ ist

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \tag{5.42}$$

Das zu den unabhängigen Veränderlichen p, T und $a_1, \ldots, a_n$ gehörende thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie $Z = U - TS + pV$ mit dem Differential

$$\mathrm{d}Z = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \tag{5.43}$$

Wird das System durch die Veränderlichen p, S, $a_1, \ldots, a_n$ beschrieben, so ergibt sich als thermodynamisches Potential die Enthalpie $H = U + pV$. Das Differential $\mathrm{d}H$ ist

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \tag{5.44}$$

4. Alle angegebenen thermodynamischen Potentiale sind additive, eindeutige Zustandsfunktionen. Ihre Abnahme ist unter den entsprechenden Bedingungen gleich der Arbeit, die das System gegen die an ihm angreifenden Kräfte leistet. Die thermodynamischen Potentiale besitzen ferner bei konstanten unabhängigen Veränderlichen Extremaleigenschaften, woraus Gleichgewichtsbedingungen für das betrachtete System abgeleitet werden können. Dabei geht man von der Grundgleichung (5.4) der Thermodynamik für nichtstatische Prozesse aus, d. h. von Gl. (5.4) mit dem Ungleichheitszeichen (s. unten).

5. Die thermodynamischen Potentiale U, F, Z und H lassen sich im Raum der entsprechenden unabhängigen Veränderlichen als Flächen darstellen. Ihre explizite Konstruktion erfolgt gewöhnlich unter Heranziehung experimenteller Daten. Bei allgemeinen Untersuchungen der genannten Flächen und damit auch der Eigenschaften des zugehörigen Systems werden differentialgeometrische Methoden angewandt, die deshalb in der Thermodynamik besonders wichtig sind [14]. Eine der bedeutendsten Arbeiten von Gibbs, „Methoden der geometrischen Darstellung thermodynamischer Eigenschaften mit Hilfe von Flächen“ [15], behandelt solche Fragen.

6. Die thermodynamischen Potentiale hängen voneinander ab. Kennt man einige von ihnen, so kann man daraus andere berechnen.

So läßt sich aus der freien Energie F oder der freien Enthalpie Z die innere Energie U leicht bestimmen. Im ersten Fall folgt aus $F = U - TS$ und (5.15)

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V . \tag{5.45}$$

Im zweiten Fall ergibt sich aus $Z = U - TS + pV$ sowie aus (5.20) und (5.21)

$$U = Z - T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T . \tag{5.46}$$

Aus Z kann man auch die Enthalpie H berechnen:

$$H = U + pV = Z + TS = Z - T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p . \tag{5.47}$$

Die Beziehungen (5.45), (5.46) und (5.47) heißen Gibbs-Helmholtz*sche Gleichungen.*

Im allgemeinen Fall eines einfachen Systems, dessen Zustand durch den äußeren Parameter a und die Temperatur T bestimmt wird, gilt an Stelle von (5.45) die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_a . \tag{5.45'}$$

Durch Integration von (5.45) und (5.47) kann man F bzw. Z in Abhängigkeit von U bzw. H erhalten. Aus (5.45) folgt

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V$$

und

$$\frac{F}{T} = -\int \frac{U}{T^2} \,\mathrm{d}T + I(V),$$

wobei $I(V)$ eine beliebige Funktion des Volumens ist.

Bis auf diese Funktion genau gilt daher

$$F = -\int \frac{U}{T^2} \,\mathrm{d}T. \tag{5.48}$$

In ähnlicher Weise ergibt sich aus (5.47)

$$Z = -T\int \frac{H}{T^2} \,\mathrm{d}T. \tag{5.49}$$

7. Wie aus (5.10) bis (5.36) folgt, kann man mit Hilfe eines einzigen thermodynamischen Potentials alle thermischen und kalorischen Größen eines Systems bestimmen, d. h. vollständige Information über seine thermodynamischen Eigenschaften erhalten. Jedes thermodynamische Potential enthält also alle charakteristischen Daten des Systems.

Die Feststellung, daß thermodynamische Potentiale existieren, stellt einen großen Erfolg der Thermodynamik dar. Er kommt jedoch im Rahmen der eigentlichen Thermodynamik nicht voll zur Geltung, weil die thermodynamischen Potentiale nicht mit rein thermodynamischen Mitteln, d. h. mit Hilfe des ersten und zweiten Hauptsatzes, berechnet werden können. Die Methode der thermodynamischen Potentiale besteht in der Anwendung der Gln. (5.12), (5.18), (5.24) und (5.36), die einen Zusammenhang zwischen verschiedenen Eigenschaften eines Systems herstellen. Da die angegebenen Gleichungen aus (5.5) folgen, bezeichnet man sie oft selbst als Grundgleichungen der Thermodynamik.

Nur für zwei Systeme kann man die thermodynamischen Potentiale auf rein thermodynamischem Wege berechnen, und zwar für das ideale Gas und für die Hohlraumstrahlung, da man in diesen Fällen sowohl die thermische als auch die kalorische Zustandsgleichung kennt. Für alle anderen Systeme müssen die thermodynamischen Potentiale experimentell oder mit Hilfe der Statistik bestimmt werden.

Zwischen Thermodynamik und Statistik besteht also ein organischer Zusammenhang. Sie untersuchen denselben Gegenstand, aber von verschiedenen Positionen aus. Vollständig und allseitig lassen sich die Eigenschaften physikalischer Systeme nur behandeln, wenn Thermodynamik und Statistik gleichzeitig benutzt werden.

Die thermodynamischen Potentiale von Gasen werden in der Regel mit Hilfe der Statistik berechnet. Für Flüssigkeiten und feste Körper erfolgt ihre Bestimmung gewöhnlich auf empirischem Wege durch Messung der spezifischen Wärme.

Wir berechnen nun die innere Energie U eines idealen (einatomigen) Gases als thermodynamisches Potential. Es gilt

$$U = C_V T + U_0.$$

In dieser Form ist U jedoch kein thermodynamisches Potential. Aus dem angegebenen Ausdruck können weder die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases noch andere Größen bestimmt werden. Die innere Energie ist nur dann ein thermodynamisches Potential, wenn sie als Funktion der unabhängigen Veränderlichen S und V ausgedrückt wird. Da die Entropie eines idealen Gases

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$$

ist, erhält man leicht

$$T = \mathrm{e}^{\frac{S - S_0 - R \ln V}{C_V}} = \frac{1}{V^{\gamma-1}} \mathrm{e}^{\frac{S - S_0}{C_V}}$$

und damit

$$U(S, V) = \frac{C_V}{V^{\gamma-1}} \mathrm{e}^{\frac{S-S_0}{C_V}} + U_0 \tag{5.50}$$

für die innere Energie als thermodynamisches Potential. Daraus ergibt sich mit Hilfe von (5.11) bzw. (5.10) die thermische Zustandsgleichung $pV = RT$ und die Adiabatengleichung $pV^\gamma = \text{const.}$

In Aufgabe 77 wird nach Ausdrücken für andere thermodynamische Potentiale eines idealen Gases gefragt.

8. Wir benutzen die Methode der thermodynamischen Potentiale, um die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zu berechnen, die wir bereits mit der Methode der Kreisprozesse bestimmt haben. In beiden Fällen müssen wir selbstverständlich dasselbe Ergebnis erhalten, da die gesuchte Gesetzmäßigkeit nicht von der Methode, sondern nur von der Natur der Erscheinung abhängen kann.

Als Beispiel wollen wir den Ausdruck für das Differential der freien Energie einer Flüssigkeitslamelle bestimmen. Die Lamellenoberfläche (d. h. ihr äußerer Parameter a) sei gleich Σ. Da bei Vergrößerung der Oberfläche um $\mathrm{d}\Sigma$ die Arbeit $\delta W = -\sigma\,\mathrm{d}\Sigma$ geleistet wird (σ bezeichnet die Oberflächenspannung), ist die dem Parameter Σ zugeordnete verallgemeinerte Kraft A gleich $-\sigma$. Das Differential $\mathrm{d}F$ der freien Energie ergibt sich damit zu

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T + \sigma\,\mathrm{d}\Sigma.$$

Daraus folgt

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma, \qquad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial \Sigma}\right)_T,$$

so daß wir die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\frac{r}{T}$$

erhalten. Sie stimmt mit Gl. (5.3) überein, die nach der Methode der Kreisprozesse berechnet wurde. Die Methode der thermodynamischen Potentiale erforderte lediglich die Bestimmung des Differentials der freien Energie einer Lamelle. Außerdem waren die Eigenschaften eines vollständigen Differentials zu beachten.

Aufgaben

70. Die Temperaturabhängigkeit des Druckes von gesättigtem Dampf ist mit der Methode der Kreisprozesse zu bestimmen.

71. Man berechne die Temperaturabhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elements nach der Methode der Kreisprozesse.

72. Mit Hilfe eines Kreisprozesses, der aus einer Isochoren, einer Isobaren und einer Isothermen besteht, ist die Differenz $C_p - C_V$ zu berechnen.

73. Man beweise die Gleichungen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = 1$$

und

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = 1 .$$

74. Es ist zu zeigen, daß die Beziehung

$$C_p - C_V = T \frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}$$

gilt.

75. Unter Verwendung der Eigenschaften von Funktionaldeterminanten beweise man die Gleichung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T .$$

76. Man leite die Beziehung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

ab.

77. Wie lauten die thermodynamischen Potentiale F, Z und H für ein einatomiges ideales Gas?

78. Welche thermodynamischen Potentiale entsprechen den unabhängigen Veränderlichen p, H und T, F?

79. Planck benutzte das thermodynamische Potential

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} .$$

Man bestimme V, U und S für das System, wenn Φ als Funktion von p und T vorgegeben ist.

Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem PLANCKschen thermodynamischen Potential Φ und der freien Enthalpie Z?

80. Nach dem DEBYEschen Gesetz ist die spezifische Wärme C_V von Kristallen bei tiefen Temperaturen der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional: $C_V = \alpha T^3$ (der Proportionalitätsfaktor α hängt von der Natur des Körpers und seinem Volumen ab). Man zeige, daß die Differenz $C_p - C_V$ der spezifischen Wärmen von Kristallen für $T \to 0$ der siebenten Potenz der absoluten Temperatur proportional ist.

81. Wie hängt die Differenz $C_p - C_V$ der spezifischen Wärmen für $T \to 0$ im Falle eines Elektronengases im Metall von der Temperatur ab, wenn bekannt ist, daß die Entropie des Elektronengases bei tiefen Temperaturen proportional T ist?

82. Gesucht ist die innere Energie eines verdünnten Plasmas vom Volumen V. Das Plasma bestehe aus zwei Sorten von Teilchen, die sich durch das Vorzeichen ihrer Ladung voneinander unterscheiden (je N Teilchen der Ladung e und $-e$).

83. Wie groß ist die Änderung der freien Energie F und der freien Enthalpie Z für ein Mol eines zweiatomigen idealen Gases, das

a) bei konstantem Volumen ($V = 1\ l$) und

b) bei konstantem Druck ($p = 1$ atm)

von 0 auf 100 °C erwärmt wird?

6. Einige Anwendungen der Thermodynamik

6.1. Die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung, ihre Anwendung auf das galvanische Element und die Bestimmung der chemischen Affinität

Zunächst schreiben wir die GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichungen (5.45) und (5.47) in einer Form, die für viele Anwendungen günstig ist.

Beim isothermen Übergang eines Systems vom Zustand *1* mit der freien Energie $F_1 = U_1 + T(\partial F_1/\partial T)_V$ in den Zustand *2* mit $F_2 = U_2 + T(\partial F_2/\partial T)_V$ ändert sich die freie Energie des Systems um

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T\left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T}\right)_V.$$

Ihre Abnahme bei einem reversiblen isothermen Prozeß zwischen *1* und *2* ist gleich der vom System geleisteten Arbeit W. Daher gilt

$$W = -\Delta U + T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V.$$

Die Änderung $U_1 - U_2 = -\Delta U$ der inneren Energie läßt sich durch ein Experiment bestimmen, bei dem das System aus dem Zustand *1* ohne Arbeitsleistung (d. h. bei konstantem Volumen usw.) in den Zustand *2* übergeht. Sie ergibt sich zu $-\Delta U = -Q = Q_V$, ist also gleich der beim Übergang von *1* nach *2* entwickelten Wärmemenge (z. B. gleich der Wärmetönung einer Reaktion, die in der BERTHELOTschen kalorimetrischen Bombe abläuft). Man erhält damit die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung

$$W = Q_V + T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V \tag{6.1}$$

für die Gesamtarbeit des Systems bei einem beliebigen isothermen Prozeß.

Zur Bestimmung der Arbeit der nichtmechanischen Kräfte betrachten wir eine isotherm-isobare Zustandsänderung. Gemäß (5.47) gilt

$$Z = H + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p.$$

Die Änderung der freien Enthalpie beim isobar-isothermen Übergang des Systems vom Zustand *1* in den Zustand *2* ist

$$Z_1 - Z_2 = H_1 - H_2 + T\left(\frac{\partial(Z_1 - Z_2)}{\partial T}\right)_p$$

mit

$$-(Z_2 - Z_1) = W_{\text{nichtmech}}.$$

Die Differenz $H_1 - H_2$ kann experimentell bestimmt werden, indem das System ohne Arbeitsleistung durch die nichtmechanischen Kräfte isobar aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* übergeführt wird. Dabei ist die Differenz der Enthalpien

$$H_1 - H_2 = U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2),$$

also gleich der Wärmetönung Q_p des isobaren Prozesses.

Die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung für die nichtmechanische Arbeit beim isobar-isothermen Prozeß erhält damit die Form

$$W = Q_p + T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p. \tag{6.2}$$

1. Wir wenden Gl. (6.2) auf das galvanische Element an und suchen den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft E und der Wärmetönung des isobaren Prozesses, der im Element abliefe, würde man dafür sorgen, daß keine elektrische Arbeit geleistet wird.

Dazu betrachten wir ein reversibles galvanisches Element, in dem die chemischen Reaktionen in umgekehrter Richtung ablaufen, wenn der Strom in umgekehrter Richtung fließt (z. B. das DANIELsche Element). Bei kleinen Strömen ist die dem Quadrat der Stromstärke proportionale JOULEsche Wärme von zweiter Ordnung klein. Deshalb kann man das Fließen des Stroms im Element thermodynamisch als reversibel bezeichnen. Geht die Ladung e durch das Element hindurch, so ist die Arbeit gleich eE. Aus (6.2) ergibt sich daher

$$e\,E = Q_p + T\,e\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

und

$$E = q_p + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \tag{6.3}$$

wobei $q_p = Q_p/e$ die Wärmetönung je hindurchfließender Ladung bezeichnet. Die Beziehung (6.3) nennt man HELMHOLTZsche Gleichung des galvanischen Elementes.

Aus (6.3) folgt, daß die Arbeit der elektromotorischen Kraft des Elements in Abhängigkeit vom Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten $(\partial E/\partial T)_p$ sowohl größer als auch kleiner als die Änderung Q_p der inneren Energie sein kann.

Der Term $eT(\partial E/\partial T)_p$ bestimmt diejenige Wärmemenge Q, die das Element aus der Umgebung aufnimmt, wenn eine Ladungseinheit hindurchfließt. Denn Q wird bei konstantem Druck zugeführt und setzt sich daher aus der Enthalpieänderung ΔH und der Arbeit eE zusammen, die von den nichtmechanischen Kräften des Systems (Elements) geleistet wird. Es gilt also

$$Q = \Delta H + e\,E,$$

und die Wärmemenge, die das Element je durchfließender Ladungseinheit aufnimmt, wird

$$\frac{Q}{e} = \frac{\Delta H}{e} + E = -q_p + E,$$

d.h. nach (6.3) gleich $T\,(\partial E/\partial T)_p$.

Nimmt die elektromotorische Kraft mit wachsender Temperatur zu ($\partial E/\partial T > 0$), so leistet das Element nach (6.3) Arbeit auf Kosten nicht nur seiner inneren Energie, sondern auch der Wärme, die aus der Umgebung zufließt.[1]) Ein adiabatisch arbeitendes Element dieser Art würde sich abkühlen.

Für den Fall, daß die elektromotorische Kraft mit wachsender Temperatur abnimmt ($\partial E/\partial T < 0$), wird nur ein Teil der chemischen Energie in Arbeit verwandelt, während der Rest unter adiabatischen Bedingungen zu einer Temperaturerhöhung führt und unter isothermen Bedingungen in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

Nach dem FARADAYschen Gesetz der Elektrolyse ist die Ladungsmenge e, die durch das Element hindurchfließt, der Zahl n der reagierenden Mole im Elektrolyten und der Wertigkeit z der Trägerionen proportional. Es gilt also

$$e = Fnz,$$

wobei der Proportionalitätsfaktor F gleich 96540 Coul/Mol ist (FARADAYsche Zahl). Die HELMHOLTZsche Gleichung (6.3) erhält damit die Form

$$E = \frac{Q_p}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p . \tag{6.4}$$

Q_p bedeutet die Wärmetönung je Mol (Molwärme der reagierenden Stoffe). Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elements vom äußeren Druck wird in Aufgabe 85 untersucht.

2. Wir betrachten nun das Problem der Berechnung der chemischen Affinität. Wie bereits bemerkt wurde (s. Abschn. 4.1.), steht damit die Entdeckung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik in engem Zusammenhang.

Unter der chemischen Affinität verstehen wir die Fähigkeit von Stoffen, chemisch miteinander zu reagieren. Sie beschreibt also die Wirkung der chemischen Kräfte der an der Reaktion beteiligten Stoffe. Für die chemische Affinität mußte ein quantitatives Maß gefunden werden. THOMSON und BERTHELOT schlugen vor, dieses Problem folgendermaßen zu lösen. Da bei vielen chemischen Reaktionen Wärme entwickelt wird, glaubten sie, daß die entwickelte Wärmemenge ein Maß für die chemische Affinität darstellt, d. h., daß die chemische Affinität der an einer Reaktion beteiligten Stoffe um so größer ist, je mehr Wärme dabei entwickelt wird.

Obwohl das THOMSON-BERTHELOTsche Prinzip auf den ersten Blick glaubhaft erscheint, kann es das Problem der chemischen Affinität nicht endgültig lösen, da es neben exothermen Reaktionen auch endotherme gibt, bei denen Wärme nicht entwickelt, sondern verbraucht wird. Sie würden nach dem THOMSON-BERTHELOTschen Prinzip einer negativen chemischen Affinität der beteiligten Stoffe entsprechen, die jedoch sinnlos ist.

VAN'T HOFF fand die richtige Lösung des Problems. Er zeigte, daß die chemische Affinität statt durch die Wärmetönung, d. h. durch die Abnahme ΔU der inneren Energie der reagierenden Stoffe, durch die Verminderung ΔZ ihrer freien Enthalpie zu messen ist, weil die Abnahme der freien Enthalpie unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit konstanten Werten für Temperatur und Druck gerade gleich der Arbeit der chemischen Kräfte ist.

---

[1]) Der Wirkungsgrad eines solchen Elements (Verhältnis der Arbeit zur Wärmetönung der Reaktion) ist größer als 1.

Wie wir sahen, wird die Arbeit der chemischen Kräfte, die in einem reversiblen galvanischen Element wirksam sind, durch die elektromotorische Kraft E des Elements bestimmt. Ein Maß für die chemische Affinität ist in diesem Fall also die Größe E.

Diese Meßmethode ist eine der genauesten, läßt sich jedoch nur auf wenige Reaktionen anwenden. Im allgemeinen Fall läuft die Bestimmung der chemischen Affinität auf die Integration der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung (6.2) oder (6.1) hinaus. Aus (6.2) wird dabei

$$Q_p = W - T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{W}{T}\right)_p,$$

$$\frac{W}{T} = -\int \frac{Q_p}{T^2}\,\mathrm{d}T + I$$

und

$$W = -T\int \frac{Q_p}{T^2}\,\mathrm{d}T + IT. \tag{6.5}$$

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante I ist eine Funktion des Druckes. Sie kann nicht mit Hilfe des ersten und zweiten Hauptsatzes bestimmt werden. Dasselbe gilt wegen (6.5) auch für den Absolutwert der chemischen Affinität.

Die Überwindung dieser Schwierigkeiten führte zur Aufstellung des dritten Hauptsatzes, mit dessen Hilfe wir nun die Größe I bestimmen wollen.

Nach dem dritten Hauptsatz [vgl. Gl. (4.1)] gilt

$$\lim_{T\to 0} (S_2 - S_1) = 0.$$

Mit Rücksicht auf

$$S = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$$

wird daraus

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = -\lim_{T\to 0} \frac{\partial}{\partial T}(\Delta Z)_p = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = 0. \tag{6.6}$$

Damit ergibt sich aus (6.2)

$$W = Q_p \quad \text{für} \quad T \to 0.$$

Da nach der Kirchhoffschen Formel $\partial Q_p/\partial T$ gleich der algebraischen Summe aus den spezifischen Wärmen C_p der reagierenden Stoffe ist (s. Aufgabe 24) und auf Grund des dritten Hauptsatzes C_p mit $T \to 0$ gegen Null strebt, folgt weiterhin

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\frac{\partial Q_p}{\partial T} = 0. \tag{6.7}$$

Die Beziehung (6.7) ermöglicht die Bestimmung der Größe I.

Dazu entwickeln wir die Wärmetönung Q_p in eine Potenzreihe:

$$Q_p = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial Q_p}{\partial T} = \alpha + 2\,\beta\, T + 3\gamma T^2 + \dots$$

Mit Hilfe von (6.7) ergibt sich

$$\alpha = 0 \quad \text{und} \quad Q_p = Q_0 + \beta\, T^2 + \gamma\, T^3 + \dots$$

Geht man damit in (6.2) ein, so erhält man

$$W = Q_0 - \beta\, T^2 - \frac{1}{2}\gamma\, T^3 - \dots + I\, T$$

und

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = -\,2\,\beta\, T - \frac{3}{2}\gamma T^2 - \dots + I.$$

Nach (6.7) gilt

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Folglich ist $I = 0$. Wir finden also

$$W = -\,T \int \frac{Q_p}{T^2}\, \mathrm{d}T$$

und

$$Q_p = Q_0 + \beta T^2 + \gamma\, T^3 + \dots, \tag{6.8}$$

$$W = Q_0 - \beta\, T^2 - \frac{1}{2}\gamma\, T^3 + \dots$$

6.2. Abkühlung eines Gases bei reversibler und irreversibler adiabatischer Expansion. Joule-Thomson-Effekt

Ein Prozeß, der besondere technische Bedeutung erlangt hat, ist die Verflüssigung von Gasen. Man erreicht sie im Prinzip durch Verringerung der Geschwindigkeiten und gegenseitigen Abstände der Moleküle. Die Temperatur des Gases und damit die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle sinkt, wenn es bei adiabatischer Expansion Arbeit leistet. Die Expansion kann sowohl reversibel als auch irreversibel erfolgen. Wir werden beide Fälle betrachten. Eine Verringerung der gegenseitigen Abstände der Moleküle wird durch Kompression des Gases erreicht.

1. Wie wir sehen werden, ändert sich die Temperatur eines realen Gases im Unterschied zum idealen Gas bei einer adiabatisch-irreversiblen Expansion. Dieser Vorgang heißt Joule-Thomson-*Effekt.*

Die Theorie dieses Effekts soll im folgenden untersucht werden. Ein Gas, das sich in einem adiabatisch abgeschlossenen Zylinder befindet, gehe aus einem Gebiet mit dem größeren Druck p_1 durch eine poröse Wand[1]) in das Gebiet mit

[1]) Infolge der Reibung, die in der Wand auftritt, entsteht keine Turbulenz, so daß das Gas auf beiden Seiten homogen ist.

dem kleineren Druck p_2 über (Abb. 21). Diese Expansion ist mit der Druckverminderung $\Delta p = p_2 - p_1$ und einer Temperaturänderung des Gases verbunden. Bei kleinem Druckabfall ($|\Delta p|/p_1 \ll 1$) spricht man vom differentiellen, sonst vom integralen JOULE-THOMSON-Effekt.

Wir untersuchen den differentiellen Effekt, der durch den JOULE-THOMSON-Koeffizienten $\mu = \Delta T/\Delta p$ charakterisiert wird.

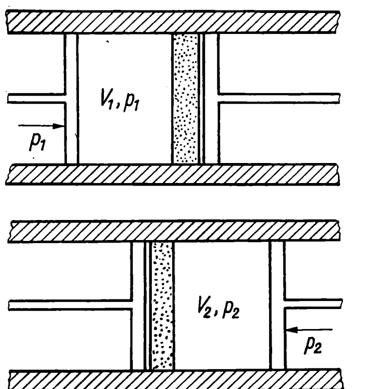


Abb. 21

Da der Prozeß adiabatisch verläuft, muß die Abnahme der inneren Energie nach dem ersten Hauptsatz gleich der Arbeit des Gases sein. Sie setzt sich aus der links am Gas aufgewendeten und rechts (indem bei konstantem Druck p_2 benachbarte Gasschichten in Bewegung gesetzt werden) von ihm geleisteten Arbeit zusammen. Daher gilt

$$U_1 - U_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1. \tag{6.9}$$

Die kinetische Energie des Gases und die Reibungsverluste in der porösen Wand sind dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional, bei kleinen Geschwindigkeiten also vernachlässigbar klein. Aus (6.9) folgt

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2,$$

d. h., *beim* JOULE-THOMSON-*Prozeß ist die Enthalpie konstant*:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0. \tag{6.10}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man μ leicht bestimmen.

Da ΔT und Δp kleine Größen sind, gilt in guter Näherung

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p.$$

Daraus folgt wegen (6.10)

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}.$$

Unter Benutzung der Gleichung

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p$$

ergibt sich

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p.$$

Ferner erhält man mit Hilfe von

$$\mathrm{d}Z = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p$$

die Beziehung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Daher gilt

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}. \tag{6.11}$$

Die in (6.11) vorkommende Ableitung $(\partial V/\partial T)_p$ ergibt sich aus der thermischen Zustandsgleichung.

Für ein ideales Gas gilt

$$V = \frac{RT}{p}$$

und

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}.$$

Nach (6.11) ist daher $\Delta T = 0$ (Joulesches Gesetz).

Im Falle des van der Waalsschen Gases erhält man durch Differentiation der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

nach T bei konstantem p die Beziehung

$$-\frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R.$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V - b)} = \frac{R(V - b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V - b)^2}. \tag{6.12}$$

Nimmt man an, daß die Dichte des Gases nicht sehr groß ist, und vernachlässigt in (6.12) Größen zweiter Ordnung in a und b, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V-b}{T\left(1-\frac{2a}{RTV}\right)} = \frac{V}{T}\left(1-\frac{b}{V}\right)\left(1+\frac{2a}{RTV}\right) \approx$$
$$\approx \frac{V}{T}\left(1-\frac{b}{V}+\frac{2a}{RTV}\right). \tag{6.13}$$

Nach dem Einsetzen von (6.13) in (6.11) wird schließlich

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}. \tag{6.14}$$

Wie man sicht, hängt die Temperaturänderung eines VAN DER WAALSschen Gases bei einer irreversiblen adiabatischen Expansion mit seiner Abweichung vom idealen Gas ($a \neq 0$, $b \neq 0$) zusammen. Dabei beeinflussen die Größen a und b den JOULE-THOMSON-Effekt in entgegengesetzten Richtungen. Für weniger dichte Gase hängt die Temperaturänderung vom Verhältnis der Konstanten a und b ab.

Sind die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen so groß, daß die Korrektion für den Druck überwiegt, während b näherungsweise gleich Null gesetzt werden kann, so gilt

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{2a}{RTC_p} > 0;$$

Das Gas kühlt sich also ab ($\Delta T < 0$ wegen $\Delta p < 0$).

Bei überwiegender Korrektion für das Volumen und vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Molekülen ($a \to 0$) erhält man

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{b}{C_p} < 0,$$

d. h., das Gas erwärmt sich ($\Delta T > 0$).

Im ersten Fall leistet das expandierende Gas gegen die inneren Kräfte Arbeit, wodurch seine Temperatur abnimmt. Dagegen ist die im zweiten Fall ($a \to 0$) am Gas geleistete Arbeit $p_1V_1 - p_2V_2$ positiv, so daß sich seine innere Energie und damit auch seine Temperatur erhöht. Bei einer bestimmten Temperatur T_i verschwindet der Koeffizient μ für das VAN DER WAALSsche Gas. Es verhält sich demnach für $T = T_i$ wie ein ideales Gas. Die Temperatur T_i bestimmt sich aus $2a/RT_i - b = 0$ zu

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \tag{6.15}$$

Sie wird als *Inversionstemperatur* bezeichnet, weil sich für $T = T_i$ das Vorzeichen des JOULE-THOMSON-Effekts umkehrt: Es ist positiv ($\mu > 0$, Abkühlung des Gases) unterhalb T_i und negativ ($\mu < 0$, Erwärmung des Gases) oberhalb T_i. Die

Inversionstemperatur liegt bei allen Gasen beträchtlich über der kritischen Temperatur.

Im Falle von Wasserstoff und Edelgasen sind die Kräfte zwischen den Teilchen klein, so daß bei normalen Temperaturen eine Erwärmung erfolgt. Für Wasserstoff liegt die Inversionstemperatur z. B. bei -57 °C. Helium besitzt die tiefste Inversionstemperatur (-239 °C bei Atmosphärendruck). Es muß also, bevor man es durch Abkühlung nach der JOULE-THOMSON-Methode verflüssigen kann, unter -239 °C abgekühlt werden. Das geschieht mit Hilfe von siedendem Wasserstoff.

2. Wir betrachten nun die Abkühlung eines Gases bei einer adiabatisch-reversiblen, unter Arbeitsleistung erfolgenden Expansion.

Den Teil einer Kältemaschine, in dem Arbeit geleistet wird, bezeichnet man als Detander. Der Kolben des Detanders wird durch das abzukühlende Gas in Bewegung gesetzt.

Anfang des 20. Jahrhunderts versuchte man, die Tiefkühlmaschinen zu vervollkommnen und insbesondere die Kolbenmotoren der Detander durch die wirtschaftlicheren und leistungsfähigeren Turbinen zu ersetzen. Diese Bemühungen blieben lange ohne Erfolg, weil man die Turbinen mit Dampf betreiben wollte. Wie zuerst KAPIZA zeigte, besitzt Luft bei tiefen Temperaturen schon eine so große Dichte, daß ihre Eigenschaften denen einer Flüssigkeit ähnlicher als denen von Dampf sind. Er entwickelte 1935 einen Turbodetander, der nicht mit einer Dampf-, sondern mit einer Wasserturbine arbeitete und einen thermodynamischen Wirkungsgrad von mehr als 0,85 besaß.

Mit der neuen Konstruktion, bei der im Detander an Stelle von Kolbenmotoren Turbinen benutzt werden und der mehrstufige Kompressor, der das Gas auf einige 100 atm komprimiert, durch einen Turbokompressor ersetzt wurde, ist es möglich, Gase bei niedrigen Drücken (6 ··· 8 atm) zu verflüssigen.

Die Temperaturänderung, die mit einer reversiblen adiabatischen Expansion verbunden ist, läßt sich leicht bestimmen. Aus

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p = 0$$

folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

oder

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}. \tag{6.16}$$

Da alle Gase der Ungleichung $(\partial V/\partial T)_p > 0$ genügen, gilt bei einer adiabatischen Expansion stets $(\partial T/\partial p)_S > 0$. Das Gas wird also unabhängig von der Form seiner Zustandsgleichung immer abgekühlt ($\mathrm{d}T < 0$ wegen $\mathrm{d}p < 0$). In dieser Hinsicht ist die reversible adiabatische Expansion für die Abkühlung und Verflüssigung von Gasen grundsätzlich vorteilhafter als der JOULE-THOMSON-Effekt.

Da die reversible adiabatische Expansion technische Schwierigkeiten bereitet, ist die irreversible Expansion vorläufig noch die am meisten benutzte Methode der Erzeugung tiefer Temperaturen.

6.3. Thermodynamik dielektrischer und magnetischer Stoffe

Wir betrachten nun die Eigenschaften physikalischer Systeme, an denen neben dem Druck nichtmechanische Kräfte (z. B. elektrische oder magnetische) angreifen.

1. Bekanntlich leistet ein Dielektrikum, in dem durch bewegte Ladungen ein Feld erzeugt wird, je Volumeneinheit die infinitesimale Arbeit

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathfrak{E}, d\mathfrak{D}). \tag{6.17}$$

Für ein isotropes Dielektrikum folgt daraus

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E \, dD.$$

Die Größe D, die in dieser Relation als äußerer Parameter erscheint, ist für das Dielektrikum selbst kein äußerer Parameter. Daher ist δW nicht die eigentliche Polarisationsarbeit des Dielektrikums, d. h. die Arbeit, die bei der Polarisation durch Auseinanderschieben der Ladungen in den Molekülen des Dielektrikums und der Entstehung bevorzugter Orientierungen der Moleküle geleistet wird.[1]) Um die eigentliche Polarisationsarbeit eines Dielektrikums zu erhalten, formen wir die Beziehung (6.17) so um, daß der äußere Parameter des Dielektrikums, das elektrische Feld E, als unabhängige Variable erscheint. Da diesem äußeren Parameter zwei innere (elektrische) Parameter entsprechen, nämlich die Polarisation P und die dielektrische Verschiebung D, ist die gesuchte Umformung von (6.17) auf zwei Arten möglich. Man erhält

$$\delta W = -d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) - d(PE) + P \, dE \tag{6.18}$$

oder

$$\delta W = -d\left(\frac{E^2}{4\pi}\right) - d(PE) + \frac{1}{4\pi} D \, dE. \tag{6.19}$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (6.18) ist als Arbeit zu deuten, die bei der Anregung des elektrischen Feldes im Vakuum geleistet wird, der zweite Term $d(PE)$ als Arbeit gegen das äußere elektrische Feld und der dritte Term als Polarisationsarbeit im eigentlichen Sinn. Dabei ist der innere Parameter des Dielektrikums, der zum äußeren Parameter E gehört, die Polarisation P. Analog dazu kann man den dritten Term auf der rechten Seite von (6.19) als Polarisationsarbeit im eigentlichen Sinne auffassen, wobei D der E zugeordnete innere Parameter des Dielektrikums ist.

---

[1]) Der Ausdruck (6.17) stellt ebenso wie der Ausdruck (5.25) die Arbeit eines erweiterten Systems dar.

Die Polarisation eines Dielektrikums im Feld ist immer damit verbunden, daß das Dielektrikum die potentielle Energie $-PE$ erhält. Daher versteht man unter der eigentlichen Polarisationsarbeit des Dielektrikums gewöhnlich die Größe

$$\delta W_e = P\,dE + d(-PE) = \delta W + d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) = -E\,dP, \tag{6.20}$$

$$a = P,\ A = -E.$$

Die Polarisationsarbeit $P\,dE$ ist dann gleich der Summe δW_p aus der eigentlichen Polarisationsarbeit δW_e und der Arbeit $d(PE)$ gegen das äußere Feld:

$$\delta W_p = P\,dE, \quad a = E,\ A = P. \tag{6.21}$$

Die Polarisationsarbeit $D\,dE/4\pi$ erweist sich als Differenz $\delta W'$ aus der Arbeit δW_p und der Arbeit $-d(E^2/8\pi)$ zur Anregung des Feldes im Vakuum:

$$\delta W' = \frac{1}{4\pi} D\,dE, \quad a = E,\ A = \frac{1}{4\pi} D. \tag{6.22}$$

Analoge Resultate gelten für die Volumeneinheit eines magnetischen Stoffes:

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} H\,dB, \tag{6.23}$$

$$\delta W_e = -H\,dM, \tag{6.24}$$

$$\delta W_p = M\,dH, \tag{6.25}$$

$$\delta W' = \frac{1}{4\pi} B\,dH. \tag{6.26}$$

Die Grundgleichung der Thermodynamik für ein Dielektrikum im elektrischen Feld lautet also

$$a)\ T\,dS = dU + p\,dV - \frac{1}{4\pi} E\,dD, \tag{6.27}$$

wenn D die unabhängige (elektrische) Variable ist,

$$b)\ T\,dS = dU_e + p\,dV - E\,dP, \tag{6.28}$$

falls P als unabhängige Variable gewählt wird und $U_e = U - E^2/8\pi$ die „eigentliche" innere Energie je Volumeneinheit des Dielektrikums (Differenz zwischen U und der Feldenergie im Vakuum) bezeichnet,[1])

$$c)\ T\,dS = dU_p + p\,dV + P\,dE, \tag{6.29}$$

falls E die dem Polarisationsvektor $\mathfrak{P}$ zugeordnete unabhängige Variable ist und $U_p = U_e + (-PE)$ die Summe der eigentlichen inneren Polarisationsenergie des

[1]) Die Bezeichnung von $U_e = U - E^2/8\pi$ als „eigentliche" innere Energie ist nur bedingt richtig, weil $\mathfrak{E}$ ein Feld ist, das durch die Anwesenheit des Dielektrikums bereits geändert wurde.

Dielektrikums und seiner potentiellen Energie im elektrischen Feld bedeutet, bzw.

$$d)\ T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U' + p\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E, \tag{6.30}$$

wenn der dielektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}$ die unabhängige Variable $\mathfrak{E}$ zugeordnet und mit $U' = U - ED/4\pi = U_p - E^2/8\pi$ die Differenz zwischen der inneren Energie des Dielektrikums unter Berücksichtigung seiner potentiellen Energie im Feld und der Feldenergie im Vakuum bezeichnet wird.

Die spezielle Wahl der unabhängigen elektrischen Variablen hängt jeweils vom Charakter des betrachteten Problems ab. Sie richtet sich danach, ob dem untersuchten System eine bestimmte innere Energie U, U_e, U_p oder U' zugeschrieben wird.

Für magnetische Stoffe erhält man ähnliche Gleichungen, wenn die elektrischen Größen durch magnetische ersetzt werden.

Mit Hilfe der Grundgleichungen (6.27) bis (6.30) für Dielektrika kann man die Differentiale der thermodynamischen Potentiale leicht berechnen. Aus (6.27) folgt

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}U &= T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi} E\,\mathrm{d}D,\\ \mathrm{d}F &= -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi} E\,\mathrm{d}D,\\ \mathrm{d}Z &= -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E,\\ \mathrm{d}H &= T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E. \end{aligned}\right\} \tag{6.31}$$

In Analogie dazu erhält man aus (6.28)

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}U &= T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + E\,\mathrm{d}P,\\ \mathrm{d}F &= -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + E\,\mathrm{d}P,\\ \mathrm{d}Z &= -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p - P\,\mathrm{d}E,\\ \mathrm{d}H &= T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - P\,\mathrm{d}E \end{aligned}\right\} \tag{6.32}$$

(U, F, Z, H bedeuten dabei U_e, F_e, Z_e, H_e).

Die angegebenen Ausdrücke bilden die Grundlage der Thermodynamik dielektrischer bzw. magnetischer Stoffe (nach Ersetzung der elektrischen durch magnetische Größen).

2. Wir berechnen nun die freie Energie je Volumeneinheit für ein Dielektrikum, das sich in einem elektrischen Feld befindet.

Ist die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ die unabhängige Variable (wie z. B. bei der Verschiebung von Ladungen, die ein Feld erzeugen), so muß man für das Differential der freien Energie den in (6.31) angegebenen Ausdruck benutzen. Integriert man diesen Ausdruck bei konstanten Werten der Temperatur und des Volumens für Dielektrika mit der (in bezug auf die elektrischen Größen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$) linearen thermischen Zustandsgleichung $\mathfrak{D} = \varepsilon\,\mathfrak{E}$, so erhält man

$$F(T, D) = F_0 + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}, \tag{6.33}$$

wobei F_0 die freie Energie des Dielektrikums bei fehlendem Feld ist.

Aus (6.33) folgt, daß die Änderung der freien Energie durch Polarisation des Dielektrikums im elektrischen Feld bei konstanten Werten der Temperatur und des Volumens gleich der Energie des elektrischen Feldes im Dielektrikum ist:

$$\frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} = \frac{ED}{8\pi}.$$

Vernachlässigt man in (6.33) die Größe F_0, die nicht vom Feld abhängt, so folgt

$$F(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}. \tag{6.34}$$

Die eigentliche freie Energie eines Dielektrikums je Volumeneinheit bei Vorhandensein eines Feldes ist

$$F_e(T, D) = F(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \tag{6.35}$$

Man kann diesen Ausdruck auch erhalten, wenn man die Gleichung für dF_e in (6.32) bei konstanten Werten von T und V integriert. Wegen

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E$$

folgt

$$F_e(T, P) = \int_0^P E \, dP = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2.$$

Die Änderung der inneren Energie durch Polarisation des Dielektrikums bei konstanten Werten von Temperatur und Volumen folgt aus der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung (5.45′), wenn darin der äußere Parameter a gleich D gesetzt wird:

$$U(T, D) = F(T, D) - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_D.$$

Mit Hilfe von (6.34) ergibt sich

$$U(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} + \frac{TD^2}{8\pi\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = \frac{E^2}{8\pi}\left(\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right). \tag{6.36}$$

Die eigentliche innere Energie $U_e(T, D)$ eines Dielektrikums je Volumeneinheit ist

$$U_e(T, D) = U(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = \frac{E^2}{8\pi}\left(\varepsilon - 1 + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right). \tag{6.37}$$

Das folgt auch unmittelbar aus der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung

$$U_e(T, P) = F_e(T, P) - T\left(\frac{\partial F_e}{\partial T}\right)_P.$$

Aus (6.36) geht hervor, daß die mit dem Vorhandensein des Feldes zusammenhängende innere Energie $U(T, D)$ des Dielektrikums nicht gleich der Energie $\varepsilon E^2/8\pi$ des elektrischen Feldes im Dielektrikum ist. Dieser Umstand erklärt sich daraus, daß man in der Elektrodynamik unter der Feldenergie $\varepsilon E^2/8\pi$ die gesamte Energie versteht, die bei der Anregung des Feldes im Dielektrikum bei konstanter Temperatur aufgewendet werden muß, während der Ausdruck $U(T, D)$ die Änderung der inneren Energie durch Polarisation des Dielektrikums zwar ebenfalls bei konstanter Temperatur angibt, aber unter Berücksichtigung der Energieabgabe an einen Thermostaten, falls die Polarisation im Dielektrikum eine Temperaturänderung hervorruft. Daher kann die mit der Polarisation verbundene eigentliche innere Energie $U_e(T, D)$ des Dielektrikums exakt gleich Null sein. Beispielsweise ist die innere Energie im Spezialfall eines idealen Dipolgases, für das nach dem CURIEschen Gesetz $\varepsilon = 1 + C/T$ gilt, nach (6.36) gleich $E^2/8\pi$, d. h. gleich der Feldenergie im Vakuum (C ist die CURIEsche Konstante). Die eigentliche innere Energie $U_e(T, D)$ eines idealen Dipolgases ist also exakt gleich Null; es gilt

$$U_e(T, D) = U(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = 0.$$

Dieses Ergebnis ist nicht überraschend. Aus der elektrodynamischen Definition der Feldenergie folgt, daß die Größe $\varepsilon E^2/8\pi$ nicht die Energie, sondern die freie Energie des Feldes im Dielektrikum ist. Sie stimmt nach (6.34) mit der freien Energie des polarisierten Dielektrikums überein, während die innere Energie des Feldes im thermodynamischen Sinne gleich der inneren Energie (6.36) des Dielektrikums im Feld ist. Wie man leicht sieht, erhält man durch Integration der Gl. (6.31) für $\mathrm{d}U$ bei vorgegebenen Werten der Entropie und des Volumens sowie unter Verwendung der Beziehung $\mathfrak{D} = \varepsilon\mathfrak{E}$ für die Energieänderung im Dielektrikum nicht die Größe $D^2/8\pi\varepsilon$, sondern

$$U(S, D) - U_0 = \frac{1}{4\pi}\int_0^D \frac{1}{\varepsilon} D\,\mathrm{d}D \neq \frac{D^2}{8\pi\varepsilon},$$

weil sich die Temperatur des Dielektrikums und damit auch seine Dielektrizitätskonstante ε bei einer adiabatischen Änderung der dielektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}$ im allgemeinen ändert. Nur in dem Spezialfall, daß ε nicht von der Temperatur abhängt, folgt

$$F(T, D) - F_0 = U(S, D) - U_0 = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi},$$

so daß die Energie des Feldes mit seiner freien Energie übereinstimmt.

Aus der Grundgleichung der Thermodynamik (6.30) für Dielektrika erhält man, falls $\mathfrak{E}$ als unabhängige (elektrische) Variable gewählt wird, die Beziehung

$$\mathrm{d}F' = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V - \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E. \tag{6.38}$$

Integriert man diese Gleichung bei konstanten Werten von Temperatur und Volumen, so erhält man (bei Vernachlässigung der feldunabhängigen Größen) für

Dielektrika, die der Beziehung $\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}$ genügen, die Gleichungen

$$F'(T, E) = -\frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \tag{6.39}$$

und

$$F'_e(T, E) = F'(T, E) - \left(-\frac{E^2}{8\pi}\right) = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \tag{6.40}$$

Der Vergleich von (6.34) mit (6.39) und (6.35) mit (6.40) lehrt, daß sich die Potentiale $F(T, D)$ und $F'(T, E)$ bzw. $F_e(T, D)$ und $F'_e(T, E)$ nur durch ihr Vorzeichen voneinander unterscheiden:

$$\left.\begin{aligned} F(T, D) &= -F'(T, E) = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}, \\ F_e(T, D) &= -F'_e(T, E) = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \end{aligned}\right\} \tag{6.41}$$

Diese Gleichungen entsprechen der bekannten elektrodynamischen Beziehung

$$\delta_\varphi U = -\delta_e U > 0$$

zwischen der Änderung $\partial_\varphi U$ der (freien) Feldenergie von Leitern im Vakuum bei festgehaltenen Potentialen φ einerseits und der entsprechenden Änderung $\delta_e U$ bei konstanten Ladungen e andererseits. Die Größen $\delta_\varphi U$ und $\delta_e U$ sind also nicht gleich. Das hat bekanntlich den folgenden Grund. Bei konstant gehaltenen Potentialen und veränderlichen Ladungen der Leiter leisten äußere elektromotorische Kräfte (die die Potentiale konstant halten) Arbeit, bei konstanten Ladungen und veränderlichen Potentialen jedoch das Feld der Leiter selbst.

Aus einem ähnlichen Grund gelten die Beziehungen (6.41). Während $F(T, D)$ die Änderung der freien (Feld-) Energie des Dielektrikums durch die positive Arbeit äußerer Kraftquellen, die die Ladungen im Feld verschieben, beschreibt, gibt $F'(T, E)$ die Änderung der freien (Feld-) Energie des Dielektrikums bei der Erzeugung des Feldes in ihm an, die mit einer Arbeit gegen äußere Kraftquellen verbunden ist.

Aus dem beschriebenen Zusammenhang zwischen $\delta_\varphi U$ und $\delta_e U$ einerseits sowie $F(T, D)$ und $F(T, E)$ andererseits ersieht man, daß die Wahl von $\mathfrak{D}$ bzw. $\mathfrak{E}$ als unabhängige Veränderliche mit der Art der Problemstellung zusammenhängt.

3. Magnetostriktion, Elektrostriktion und Piezoeffekt. Mit Hilfe der Ausdrücke (6.31) und (6.32) für die Differentiale der thermodynamischen Potentiale von Dielektrika (sowie der analogen Ausdrücke für Magnetika) kann man eine Reihe von Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften der genannten Stoffe finden.

Aus der Beziehung

$$\mathrm{d}Z = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p - M\,\mathrm{d}H \tag{6.42}$$

für die freie Enthalpie eines Magnetikums je Volumeneinheit folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,\,T} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,\,H}. \tag{6.43}$$

Dabei ist $(\partial V/\partial H)_{T,\,p}$ die durch das Magnetfeld verursachte Volumenänderung des Magnetikums (Magnetostriktion des Volumens). Der Term $(\partial M/\partial p)_{T,\,H}$ bestimmt die Änderung der Magnetisierung mit dem Druck, die bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ($H \neq 0$) als magnetoelastischer Effekt und bei fehlendem Feld als piezomagnetischer Effekt bezeichnet wird. Durch die Beziehung (6.43) werden die genannten magnetothermischen Erscheinungen miteinander verknüpft.

In gleicher Weise erhält man für Dielektrika aus

$$\mathrm{d}Z = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p - P\,\mathrm{d}E \tag{6.44}$$

den Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{p,\,T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{E,\,T} \tag{6.45}$$

zwischen der Elektrostriktion $(\partial V/\partial E)_{p,\,T}$ und dem piezoelektrischen Effekt $(\partial P/\partial p)_{E,\,T}$.

Die Formeln (6.45) und (6.43) beziehen sich auf den Volumen-Piezoeffekt. Die piezoelektrischen Erscheinungen in Kristallen werden jedoch gewöhnlich in bestimmten kristallographischen Richtungen beobachtet. Ein Plättchen eines piezoelektrischen Kristalls, das mit zwei Elektroden versehen ist, wird unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes deformiert. Umgekehrt bilden sich infolge einer mechanisch erzeugten Deformation an den Elektroden des Plättchens elektrische Ladungen.

Piezoelektrische Kristalle werden in der Hochfrequenztechnik, der Elektro- und Ultraakustik sowie in vielen anderen technischen Disziplinen benutzt, die mit der Umwandlung periodischer elektrischer Prozesse in mechanische und umgekehrt zu tun haben.

4. Magnetische und Kernabkühlung. Man kann ein System außer mit Hilfe adiabatischer Expansion auch durch jede andere Arbeitsleistung unter adiabatischen Bedingungen abkühlen. Eine der wichtigsten Methoden dieser Art, die der Erreichung tiefster Temperaturen ($T < 1$ °K) dient und auf einen Vorschlag von Debye aus dem Jahre 1926 zurückgeht, ist die adiabatische Entmagnetisierung paramagnetischer Kristalle.

Man bezeichnet die Temperaturänderung bei einer adiabatischen Entmagnetisierung als magnetokalorischen Effekt. Seine Größe $(\partial T/\partial H)_S$ kann mit Hilfe der Beziehung

$$\mathrm{d}I = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - M\,\mathrm{d}H$$

für das Differential der Enthalpie I eines Magnetikums, das sich im Magnetfeld $\mathfrak{H}$ befindet, bestimmt werden. Aus dem angegebenen Ausdruck folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,\,S} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{p,\,H} = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,\,H} \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\,H}}.$$

Mit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_{p,H} = \frac{C_{p,H}}{T}$$

erhält man deshalb

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = -\frac{T}{C_{p,H}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}.$$

Für Paramagnetika gilt $\mathfrak{M} = \varkappa\mathfrak{H}$, wobei die magnetische Suszeptibilität $\varkappa$ nach dem CURIEschen Gesetz

$$\varkappa = \frac{C}{T} \tag{6.46}$$

der Temperatur umgekehrt proportional ist (C bedeutet die CURIEsche Konstante; es gilt $C > 0$). Aus (6.46) folgt

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} = H\left(\frac{\partial \varkappa}{\partial T}\right)_{p,H} = -\frac{HC}{T^2}.$$

Daher gilt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = \frac{CH}{C_{p,H}\,T}. \tag{6.47}$$

Wie man sieht, nimmt die Temperatur bei der Entmagnetisierung ab ($\mathrm{d}H < 0$, $\mathrm{d}T < 0$). Bei tiefen Temperaturen ist die spezifische Wärme nach dem DEBYEschen Gesetz

$$C_{p,H} = \alpha T^3$$

der dritten Potenz der Temperatur proportional. Daher gilt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} \sim \frac{1}{T^4}.$$

Die Temperatur kann sich also in der Nähe des absoluten Nullpunktes sehr stark (umgekehrt proportional der vierten Potenz von T) ändern.

In einigen Laboratorien erhielt man durch magnetische Abkühlung [1]) Temperaturen von der Größenordnung 0,001 °K. Wegen der Wechselwirkung der Elektronenspins (Dipol-Dipol-, Austauschwechselwirkung usw.) können mit dieser Methode nicht beliebig tiefe Temperaturen erreicht werden.

Bald nach den ersten erfolgreichen Versuchen über die magnetische Abkühlung (1934/35) wurde die Vermutung ausgesprochen, daß man durch Entmagnetisierung eines Systems von Kernspins, bei der eine bestimmte Ordnung der magnetischen Kernmomente entsteht, bedeutend tiefere Temperaturen erhalten kann. Je schwächer die im Arbeitsstoff vorhandenen Wechselwirkungen sind, desto tiefere Temperaturen lassen sich erreichen.

---

[1]) Als Arbeitsstoff benutzt man Eisenammoniumalaune. Obgleich die Methode der magnetischen Abkühlung, die 1926 von DEBYE vorgeschlagen wurde, in der Praxis breite Anwendung fand, gelang es erst 1954, kontinuierlich (zyklisch) arbeitende magnetische Kältemaschinen zu entwickeln [16].

In den ersten Experimenten, die vor einigen Jahren (1956) durchgeführt wurden, konnten durch Kernentmagnetisierung Spintemperaturen der Größenordnung 10^{-6} °K erzielt werden. Diese Experimente gestatteten es, auf direktem Weg Daten über die Wechselwirkung zwischen den Kernen in Molekülen zu erhalten [17].

6.4. Thermodynamik der Strahlung

Die thermodynamischen Gesetze sind auf sehr viele Erscheinungen anwendbar. Sie gelten für klassische und Quantensysteme ebenso wie für Materie und Felder, insbesondere für das elektromagnetische Feld, die Strahlung.

Als *Hohlraumstrahlung* bezeichnet man ein Strahlungsfeld, das auf ein gewisses räumliches Gebiet beschränkt ist und sich dort mit der Umgebung im Gleichgewicht befindet. Zwei Körper, zwischen denen thermodynamisches Gleichgewicht besteht, besitzen bekanntlich gleiche Temperaturen. Strahlung bedeutet nicht, wie man oft sagt, „Strahlungsenergie", sondern eine Form der Materie. Die Strahlung besitzt also die Temperatur der Körper, mit denen sie im Gleichgewicht steht.[1])

Vom Standpunkt der Thermodynamik aus stellt die Hohlraumstrahlung ein System dar, das durch sein Volumen V, die Temperatur T und den Druck p charakterisiert wird.

Mikroskopisch betrachtet ist die Hohlraumstrahlung ein Kontinuum elektromagnetischer Wellen mit Frequenzen zwischen 0 und ∞. Sie wird von den Atomen der Umgebung, die sich ungeordnet bewegen, emittiert und absorbiert. Bei einer solchen „natürlichen" Strahlung sind Amplituden und Phasen der elektromagnetischen Wellen zufällig über das gesamte Spektrum verteilt.

Die spezifische Energie der Wellen mit Frequenzen zwischen ν und $\nu + d\nu$ je Volumeinheit sei gleich $u_\nu\, d\nu$ (u_ν bezeichnet man als spektrale Energiedichte der Strahlung). Die Energiedichte selbst ist dann

$$u = \int_0^\infty u_\nu\, d\nu, \qquad (6.48).$$

und für die gesamte Strahlungsenergie im Volumen V folgt wegen der Homogenität

$$U = u\,V.$$

Ist die Strahlungsentropie im Frequenzintervall $(\nu, \nu + d\nu)$ je Volumeinheit gleich $s_\nu d\nu$, so erhält man für die gesamte Entropiedichte der Hohlraumstrahlung

$$s = \int_0^\infty s_\nu\, d\nu \qquad (6.49)$$

und für die Strahlungsentropie im Volumen V

$$S = s\,V.$$

Die Energie der Wellen im Frequenzintervall $(\nu, \nu + d\nu)$, die ein Körper je Flächen- und Zeiteinheit emittiert, sei gleich $\varepsilon_\nu d\nu$. Man bezeichnet dann ε_ν als *Emissionsvermögen* bei der Frequenz ν und der Temperatur T.

---

[1]) Als erster wandte der russische Physiker B. B. Golyzin 1893 den Temperaturbegriff auf die Hohlraumstrahlung an. Dadurch wurde es möglich, die Thermodynamik in vollem Umfang bei der Untersuchung der Strahlung heranzuziehen.

Auf einen Körper möge im betrachteten Frequenzintervall die Strahlungsenergie $I_\nu d\nu$ auftreffen. Im allgemeinen wird er einen Teil der Energie ($I_{\nu A} d\nu$) absorbieren, einen Teil ($I_{\nu R}$ $d\nu$) reflektieren und einen Teil ($I_{\nu D}$ $d\nu$) hindurchlassen. Es gilt also

$$I_{\nu A}\, d\nu + I_{\nu R}\, d\nu + I_{\nu D}\, d\nu = I_\nu\, d\nu$$

und

$$\frac{I_{\nu A}}{I_\nu} + \frac{I_{\nu R}}{I_\nu} + \frac{I_{\nu D}}{I_\nu} = 1. \tag{6.50}$$

In (6.50) bedeutet $I_{\nu A}/I_\nu = A_\nu$ das *Absorptionsvermögen*, $I_{\nu R}/I_\nu = R_\nu$ das *Reflexionsvermögen* und $I_{\nu D}/I_\nu = D_\nu$ die *Durchlässigkeit*. Diese Größen sind dimensionslos und ändern sich zwischen 0 und 1. Nach (6.50) gilt

$$A_\nu + R_\nu + D_\nu = 1. \tag{6.51}$$

Körper, die die gesamte einfallende Strahlung bei beliebiger Frequenz absorbieren ($A_\nu = 1$, $R_\nu = 0$, $D_\nu = 0$), bezeichnet man als *absolut schwarz* (oder einfach als *schwarz*). Wird die gesamte einfallende Strahlung reflektiert ($R_\nu = 1$, $A_\nu = 0$, $D_\nu = 0$), so spricht man von einem *spiegelnden* oder *weißen* Körper. *Absolut durchlässig* nennt man Körper, die die gesamte einfallende Strahlung hindurchlassen ($D_\nu = 1$, $A_\nu = 0$, $R_\nu = 0$).

In der Natur kommen keine Körper mit den genannten absoluten Eigenschaften vor. Es gibt jedoch viele, die näherungsweise zu einer bestimmten Klasse gehören. Zum Beispiel ist Ruß annähernd schwarz ($A_\nu = 0{,}95$); Platinmohr kommt einem schwarzen Körper noch näher. Wien und Lummer bemerkten 1895, daß man einen „schwarzen Körper“ erhält, wenn man einen Hohlraum mit einer kleinen Öffnung versieht; die auf einen solchen „Körper“ auftreffende Strahlung wird vollständig absorbiert.

Ein Hohlraum mit spiegelnden Wänden, in dem sich keinerlei andere Körper befinden, kann selbst bei sehr hohen Temperaturen keine Strahlung enthalten, weil spiegelnde Wände keine Strahlung emittieren. Durch eine Klappe in einer der Hohlraumwände werde von außen Strahlung, die von Körpern mit verschiedenen Temperaturen emittiert wird und verschiedene Frequenzen enthält, in den Hohlraum hineingelassen.[1]) Dort kann sich die Strahlung nicht ändern, weil sie weder durch Emission zu- noch durch Absorption abnimmt und zwischen Wellen verschiedener Frequenzen auf Grund des Superpositionsprinzips keine Wechselwirkung besteht. In einem Hohlraum mit spiegelnden Wänden herrscht also zwischen Strahlungen mit verschiedenen Temperaturen Gleichgewicht. Jedem Punkt des Hohlraums sind gleichzeitig verschiedene Temperaturen zuzuordnen. Dieses Gleichgewicht ist jedoch instabil (vgl. Aufgabe 100). Enthält der Hohlraum ein schwarzes Staubkörnchen, das Licht emittiert und absorbiert und den Energieaustausch zwischen Strahlungen verschiedener Frequenzen ermöglicht, so geht die im Hohlraum vorhandene Strahlung in das stabile Gleichgewicht über. Sie wird zu einer schwarzen Strahlung und besitzt eine einheitliche Temperatur.

Die thermodynamische Behandlung der Strahlung führt zu folgenden Aussagen:

1. Es existiert ein Strahlungsdruck (Lichtdruck).

[1]) Als Strahlungstemperatur bezeichnet man die Temperatur eines schwarzen Körpers, der bei der vorgegebenen Frequenz die gleiche Strahlungsdichte wie der betrachtete Körper besitzt.

2. Das Verhältnis des Emissionsvermögens ε_ν zum Absorptionsvermögen A_ν hängt nicht von der Natur des Stoffes ab (KIRCHHOFFscher Satz).

3. Die Gesamtenergiedichte der Hohlraumstrahlung ändert sich mit der Temperatur (STEFAN-BOLTZMANNsches Gesetz).

4. Die spektrale Energiedichte genügt dem WIENschen Gesetz.

5. Obwohl die Lichtbrechung und -reflexion einen reversiblen Prozeß darstellt, ist die Summe aus den Entropien des reflektierten und des gebrochenen Strahls infolge ihrer Kohärenz größer als die Entropie des einfallenden. Diese Aussagen werden wir jetzt im einzelnen untersuchen.

1. Existenz des Lichtdrucks. Die Existenz des Lichtdrucks bewies als erster BARTOLI 1876 mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Dabei benutzte er den folgenden Gedankenversuch.

Wir betrachten zwei schwarze Körper A und B mit den konstanten Temperaturen T_1 und $T_2 (T_1 > T_2)$. Sie seien durch einen Hohlzylinder mit weißen Wänden untereinander verbunden(s. Abb. 22). Im Hohlzylinder sollen sich Schlitze befinden, durch die Kolben mit spiegelnden Wänden eingeschoben werden können.

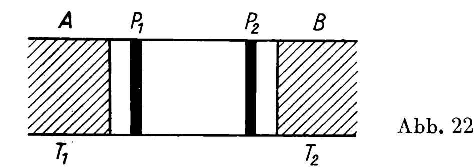


Abb. 22

Zunächst entfernen wir den Kolben P_2 aus dem Zylinder und schieben den Kolben P_1 direkt an die Oberfläche des Körpers A. Dann befindet sich im gesamten Zylindervolumen die Hohlraumstrahlung des Körpers B. Danach führen wir P_2 ein, entfernen P_1 und verschieben den Kolben P_2, bis er den Körper A berührt. In dieser Stellung ist die gesamte Strahlung, die sich vorher im Zylinder befand, durch den Körper A absorbiert worden, und der Zylinder enthält wieder nur die Strahlung des Körpers B.

Wenn man nun den Kolben P_1 an die Oberfläche des Körpers B bringt, P_2 entfernt und P_1 in der Richtung von B nach A bewegt, so absorbiert A wieder die gesamte von B emittierte Energie.

Man kann diese Operation beliebig oft wiederholen und dadurch vom Körper B eine beliebig große Strahlungsenergie auf den Körper A übertragen. Dabei wird A erwärmt und B abgekühlt. Es wird also Wärme vom kälteren zum wärmeren Körper transportiert. Das ist nach dem zweiten Hauptsatz nur unter Aufwendung von Arbeit möglich. Für die Bewegung der Kolben muß also Arbeit erforderlich sein. Daraus ergibt sich, daß die Strahlung einen Druck auf den Kolben ausübt, der mit wachsender Strahlungstemperatur zunimmt.

Die Größe des Lichtdrucks läßt sich thermodynamisch nicht bestimmen,[1] wohl aber mit Hilfe der Elektrodynamik. Man erhält

$$p = \frac{u}{3}, \tag{6.52}$$

[1]) Zu Versuchen der thermodynamischen Bestimmung des Lichtdrucks vgl. Aufgabe 89.

wobei u die Energiedichte der Hohlraumstrahlung ist. P. N. LEBEDEW, der an der Physikalischen Fakultät der Universität Moskau arbeitete, wies 1901 als erster die Existenz des Lichtdrucks experimentell nach.

2. KIRCHHOFF*scher Satz.* In einem abgeschlossenen Hohlraum mögen sich ein schwarzer Körper A und ein nichtschwarzer Körper B befinden (s. Abb. 23). Im Gleichgewicht besitzen Körper und Strahlung gleiche Temperaturen, wobei die beiden Körper je Zeit- und Oberflächeneinheit gleiche Energiemengen emittieren und absorbieren.

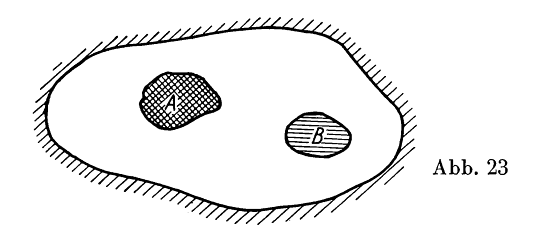


Abb. 23

Da die Energiedichte der Hohlraumstrahlung überall gleich ist, trifft auf jeden Körper je Zeit- und Oberflächeneinheit die gleiche Energiemenge $I_\nu \mathrm{d}\nu$ auf. Bezeichnet man das Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers mit ε_ν^s, so gilt im Gleichgewicht

$$I_\nu \,\mathrm{d}\nu = \varepsilon_\nu^s \,\mathrm{d}\nu$$

und damit

$$\varepsilon_\nu^s = I_\nu . \tag{6.53}$$

Der nichtschwarze Körper absorbiert nicht die gesamte einfallende Energie $I_\nu \mathrm{d}\nu$, sondern nur den Bruchteil $I_\nu \mathrm{d}\nu A_\nu$. Im Gleichgewicht gilt

$$I_\nu \,\mathrm{d}\nu\, A_\nu = \varepsilon_\nu \,\mathrm{d}\nu .$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung von (6.53)

$$\frac{\varepsilon_\nu}{A_\nu} = \varepsilon_\nu^s = K(T, \nu); \tag{6.54}$$

Die Beziehung (6.54) stellt den KIRCHHOFFschen Satz dar, nach dem *das Verhältnis des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen für einen Körper bei vorgegebener Temperatur nicht von seinen physikalischen Eigenschaften abhängt und gleich dem Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers ist.* Das Verhältnis ε_ν / A ist eine universelle Funktion der Temperatur und der Frequenz, die man, wie im folgenden gezeigt wird, nicht mit Hilfe der Thermodynamik berechnen kann.

3. STEFAN-BOLTZMANN*sches Gesetz.* Wir wenden die Grundgleichung der Thermodynamik (3.32)

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V$$

auf die Hohlraumstrahlung an. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $\mathrm{d}S$ ein vollständiges Differential ist, ergibt sich aus (3.32) die Beziehung (3.51):

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p.$$

Für die Hohlraumstrahlung gilt $p = u/3$ und $U = uV$. Damit erhält (3.51) die Form

$$T\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = 4u.$$

Durch Integration dieser Gleichung ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Gesamtenergiedichte der Hohlraumstrahlung

$$u = \sigma\, T^4. \tag{6.55}$$

Die Energiedichte der Hohlraumstrahlung ist also der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional (STEFAN-BOLTZMANNsches Gesetz).

STEFAN fand das Gesetz (6.55) 1879 experimentell, während es BOLTZMANN 1884 in der angegebenen Weise aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ableitete.

Die Integrationskonstante σ (STEFAN-BOLTZMANNsche Konstante) bleibt thermodynamisch unbestimmt. Experimentell oder mit Hilfe der Statistik ergibt sich

$$\sigma = 7{,}64\cdot 10^{-15}\,\frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{grd}^4\,\mathrm{cm}^3} = 1{,}82\cdot 10^{-22}\,\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{grd}^4\,\mathrm{cm}^3}.$$

Kennt man die thermische Zustandsgleichung (6.52) und die kalorische Zustandsgleichung $U = \sigma T^4 V$ der Strahlung, so kann die Strahlungsentropie bestimmt werden. Es gilt

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} = \frac{V\,\mathrm{d}u + (p+u)\,\mathrm{d}V}{T}$$

oder

$$\mathrm{d}S = 4\,\sigma V T^2\,\mathrm{d}T + \frac{4}{3}\sigma\, T^3\,\mathrm{d}V = \frac{4}{3}\sigma\,(3\,VT^2\,\mathrm{d}T + T^2\,\mathrm{d}V) =$$

$$= \mathrm{d}\left(\frac{4}{3}\sigma\, T^3 V\right).$$

Daraus folgt

$$S = \frac{4}{3}\sigma\, T^3 V. \tag{6.56}$$

Für die Entropiedichte der Hohlraumstrahlung ergibt sich daraus

$$s = \frac{4}{3}\sigma\, T^3. \tag{6.57}$$

Da die Entropie für $u = 0$ verschwinden muß ($s = {}^4/_3\,\sigma T^3 + s_0 = {}^4/_3 u/T + s_0$), darf der Ausdruck (6.56) für S tatsächlich keine von Null verschiedene additive Konstante enthalten.

Setzt man $S = \text{const}$, so folgt aus (6.56) die Adiabatengleichung der Hohlraumstrahlung

$$VT^3 = \text{const} \tag{6.58}$$

oder

$$pV^{4/3} = \text{const}. \tag{6.59}$$

Ein Vergleich von (6.59) mit der Adiabatengleichung (2.23) des idealen Gases zeigt, daß sich die Hohlraumstrahlung bei adiabatischen Prozessen wie ein ideales Gas verhält, dessen Verhältnis γ der spezifischen Wärmen gleich $^4/_3$ ist. Das bedeutet aber nicht, daß γ für die Hohlraumstrahlung tatsächlich den Wert $^4/_3$ besitzt; γ ist vielmehr unendlich groß (vgl. Aufgabe 93).

4. WIEN*sches Gesetz.* Das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz gibt einen Ausdruck für die Gesamtenergiedichte der Hohlraumstrahlung an, sagt aber nichts über ihre spektrale Verteilung aus. Diese bestimmte WIEN 1893 (allerdings nicht vollständig), indem er thermodynamische und elektrodynamische Gesetze auf einen Strahlungshohlraum mit spiegelnden Wänden anwandte (s. Abb. 24). Im folgenden leiten wir das WIENsche Gesetz ab.

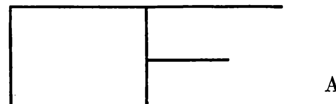


Abb. 24

Bewegt man den Kolben der in Abb. 22 dargestellten Vorrichtung, so ändert sich die Strahlungstemperatur nach dem Gesetz (6.58):

$$VT^3 = \text{const},$$

weil ein adiabatischer Prozeß vorliegt.

Da die Strahlung bei der Reflexion am bewegten spiegelnden Kolben Arbeit leistet, ändern sich Strahlungsfrequenz und -energie. Man kann diese Änderungen leicht mit Hilfe thermodynamischer und elektrodynamischer Gesetze bestimmen.[1]) Es ergibt sich

$$\frac{\nu}{T} = \text{const} \tag{6.60}$$

und

$$\frac{u_\nu}{T^3} = \text{const}. \tag{6.61}$$

Aus (6.60) und (6.61) folgen die Beziehungen

$$\frac{u_\nu}{T^3} = \varphi\left(\frac{\nu}{T}\right), \qquad u_\nu = T^3\,\varphi\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

und

$$u_\nu = \nu^3 \frac{T^3}{\nu^3}\,\varphi\left(\frac{\nu}{T}\right) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \tag{6.62}$$

[1]) Vgl. Aufgabe 92.

die das WIENsche Gesetz darstellen. Die Funktionen $\varphi(\nu/T)$ und $f(\nu/T)$ können thermodynamisch nicht bestimmt werden.

Aus dem WIENschen Gesetz folgt, daß sich das Maximum der spektralen Energiedichte bei einer Temperaturänderung in bestimmter Weise verschiebt. Wir suchen die Frequenz ν_m, bei der u_ν maximal ist. Dazu differenzieren wir (6.62) nach ν und setzen die Ableitung gleich Null. Es ergibt sich

$$3\nu_m^2 f\left(\frac{\nu_m}{T}\right) + \frac{\nu_m^3}{T} f'\left(\frac{\nu_m}{T}\right) = 0 .$$

Daraus folgt

$$\frac{\nu_m}{T} = \text{const}$$

oder

$$\lambda_{\max} T = b, \tag{6.63}$$

wobei b die WIENsche Konstante bedeutet.

Die Wellenlänge, bei der die spektrale Energiedichte der schwarzen Strahlung maximal wird, ist der absoluten Temperatur umgekehrt proportional (WIENsches Verschiebungsgesetz). Die WIENsche Konstante beträgt nach neuesten Messungen $b = 0{,}288$ cm grd.

Ist die Verteilung der spektralen Energiedichte der schwarzen Strahlung bei einer bestimmten Temperatur bekannt, so kann man daraus mit Hilfe des WIENschen Gesetzes die zu einer beliebigen anderen Temperatur gehörende konstruieren.

Es sei die Verteilung bei der Temperatur T gegeben; gesucht wird diejenige bei der Temperatur T_1. Unter Verwendung der Beziehung (6.60) ($\nu/T = \nu_1/T_1 = \text{const}$) folgt aus dem WIENschen Gesetz

$$u_\nu(T_1, \nu_1) = \nu_1^3 f\left(\frac{\nu_1}{T_1}\right) = \left(\frac{T_1}{T}\right)^3 \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) = \left(\frac{T_1}{T}\right)^3 u_\nu(T, \nu) . \tag{6.64}$$

Um die gesuchte Kurve $u_\nu(T_1, \nu_1)$ zu erhalten, hat man also die Ordinatenwerte der vorgegebenen Kurve $u_\nu(T, \nu)$ mit $(T_1/T)^3$ zu multiplizieren.

Aus dem WIENschen Gesetz ergibt sich insbesondere auch das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz. Es gilt

$$u = \int_0^\infty u_\nu \, \mathrm{d}\nu = \int_0^\infty \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \mathrm{d}\nu .$$

Durch Einführung der Integrationsvariablen $\nu/T = x$ erhält man

$$u = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x) \, \mathrm{d}x = \sigma T^4 .$$

5. Nichtadditivität der Strahlungsentropie. Aus (6.64) ergibt sich, daß die WIENsche Funktion $u_\nu = \nu^3 f(\nu/T)$ bei konstanter Wellenlänge mit wachsender Temperatur zunimmt. Folglich nimmt $f(x)$ im Intervall von $x = 0$ bis $x \to \infty$ monoton ab.

Aus der Grundgleichung der Thermodynamik folgt, daß die spektrale Energie- und Entropiedichte der Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}s_\nu}{\mathrm{d}u_\nu}=\frac{1}{T}$$

genügen. Da sich das Vorzeichen von T nicht ändert, ist $\mathrm{d}s_\nu/\mathrm{d}u_\nu$ stets positiv. Die Größe u_ν nimmt mit wachsendem T ab und liegt zwischen ∞ und 0. Daraus folgt, daß die Funktion $s_\nu(u_\nu)$ eine monoton wachsende nichtlineare Funktion von u_ν ist. Qualitativ entspricht ihr Verlauf der in Abb. 25 gezeigten Kurve. Für $u_\nu = 0$ ist die Entropie s_ν ebenfalls gleich Null. Die Kurve geht also durch den Koordinatenursprung, besitzt dort eine vertikale Tangente, ist überall konvex und hat eine zur Abszissenachse parallele Asymptote.

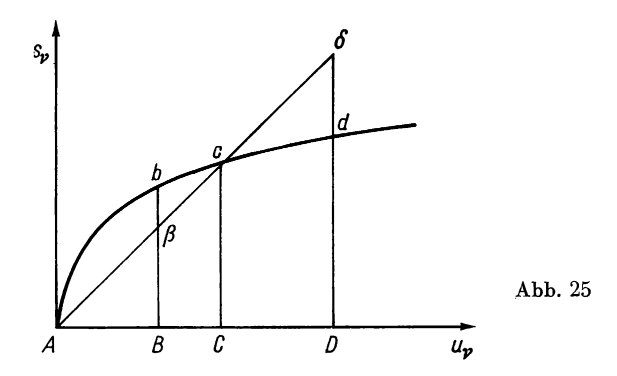


Abb. 25

Folglich ist die Entropie kohärenter Strahlen nicht additiv.

Wir betrachten ein Strahlenbündel, das aus Wellen einer bestimmten Frequenz besteht und die spektrale Energiedichte u_ν besitzt. Durch ein dünnes Plättchen werde es in zwei Strahlenbündel zerlegt, ein reflektiertes mit der spektralen Energiedichte $u_{\nu r}$ und ein gebrochenes mit der spektralen Energiedichte $u_{\nu d}$. Es gilt

$$u_\nu = u_{\nu r} + u_{\nu d},$$

da die Energie unverändert bleibt. Mit $s_{\nu r}$ und $s_{\nu d}$ bezeichnen wir die spektralen Entropiedichten der beiden Bündel. Man kann zeigen, daß die Summe ihrer Entropien größer als die des anfangs vorhandenen Bündels ist, d. h., daß die Ungleichung

$$s_\nu < s_{\nu r} + s_{\nu d}$$

besteht.

In Abb. 25 sei $\overline{AB} = u_{\nu r}$, $\overline{AC} = u_{\nu d}$ und $\overline{AD} = u_{\nu r} + u_{\nu d}$, so daß $\overline{CD} = \overline{AB}$ gilt. Ferner sei $\overline{Bb} = s_{\nu r}$, $\overline{Cc} = s_{\nu d}$ und $\overline{Dd} = s_\nu$. Wäre die Funktion $s_\nu(u_\nu)$ linear, so würde die Gleichung

$$\overline{D\delta} = \overline{Cc} + \overline{B\beta}$$

gelten. Wie bereits gezeigt wurde, ist die Funktion $s_\nu(u_\nu)$ jedoch nicht linear. Sie

wird durch die in Abb. 25 gezeigte Kurve dargestellt. Daher gilt die Ungleichung

$$\overline{Dd} < \overline{Cc} + \overline{Bb}$$

oder

$$s_\nu < s_{\nu r} + s_{\nu d}. \tag{6.65}$$

Daraus könnte man schließen, daß die Aufspaltung des Bündels ein irreversibler Prozeß ist.[1]) Andererseits ist es aber möglich, die Zerlegung mit Hilfe von Spiegeln vollständig umzukehren.

Hier liegt ein Widerspruch vor, der natürlich nur scheinbarer Natur ist. Die Schlußfolgerung, daß die Bündelzerlegung irreversibel ist, beruht nämlich auf der Vorstellung, daß die Gesamtentropie der beiden Bündel (des reflektierten und des gebrochenen) gleich der Summe der Entropien $s_{\nu r}$ und $s_{\nu d}$ ist. Wir haben die Gesamtentropie eines aus mehreren Teilen bestehenden Systems bisher stets auf Grund dieser Annahme berechnet [s. Gl. (6.49)]. Hier muß man jedoch anders vorgehen. Bei der Benutzung der Gl. (6.49) wurde vorausgesetzt, daß die einzelnen monochromatischen Bündel inkohärent, d. h. voneinander unabhängig sind. Es besteht jedoch vollständige Kohärenz zwischen dem reflektierten und dem gebrochenen Bündel, da beide ein und denselben Ursprung haben.

Die Tatsache, daß bei der Bildung der Gesamtentropie zweier einzelner Bündel desselben und verschiedenen Ursprungs unterschiedliche Regeln angewandt werden müssen, geht über den Rahmen der Thermodynamik hinaus. Das ist verständlich, weil Kohärenz oder Inkohärenz von Strahlenbündeln keine thermodynamischen Eigenschaften sind.

Die statistische Thermodynamik, in der die Entropie nach dem BOLTZMANNschen Prinzip (3.39) als Wahrscheinlichkeit eines Zustandes definiert wird, liefert eine Bestätigung der Beziehung (6.65). Für die Wahrscheinlichkeit W, daß zwei voneinander unabhängige Ereignisse mit den Wahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 gleichzeitig stattfinden, findet man $W = W_1 W_2$, so daß die Beziehungen

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

und

$$S = S_1 + S_2$$

gelten. Die Wahrscheinlichkeit W dafür, daß zwei voneinander abhängige Ereignisse mit den Wahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 gleichzeitig stattfinden, ist nicht durch $W_1 W_2$ gegeben, d. h., die Entropie verhält sich nicht additiv ($S \neq S_1 + S_2$), wie es für kohärente Bündel zutrifft.

Im Zusammenhang mit dem WIENschen Gesetz (6.62) ergab sich eine Grenze für die Gültigkeit der Thermodynamik. Die Schlußfolgerung, daß die Entropie beim reversiblen Prozeß der Lichtbrechung zunimmt, widerspricht der Thermodynamik und weist auf ihre Grenzen hin. Der gleiche Hinweis ergibt sich auch daraus, daß keine universelle KIRCHHOFFsche Funktion definiert werden kann.

6.5. Thermodynamik des Plasmas

Unter einem Plasma versteht man ein hochionisiertes Gas, in dem die Mehrzahl der Teilchen elektrisch geladen ist. Es wird in Sternen, der Erdionosphäre, Gas-

[1]) Vgl. Aufgabe 94.

entladungen, Gasen sehr hoher Temperatur, Flammen, bei Explosionen usw. angetroffen.

Ein Plasma unterscheidet sich in vieler Hinsicht stark von einem gewöhnlichen Gas. Bei einigen Erscheinungen zeigt es Ähnlichkeit mit Elektrolyten und festen Leitern. Die charakteristischen Eigenschaften eines Plasmas beruhen im wesentlichen auf der großen Reichweite der elektrischen Kräfte, die die Wechselwirkung zwischen seinen Teilchen vermitteln. Während das Potential V_M der zwischen den Molekülen eines gewöhnlichen Gases wirkenden Kräfte stark mit dem Abstand r abnimmt (im Falle anziehender VAN DER WAALSscher Kräfte gilt $V_M \sim 1/r^6$) und die Teilchen nur während der Stoßzeit merklich miteinander in Wechselwirkung stehen, ist das Potential V_e der Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen eines Plasmas nach dem COULOMBschen Gesetz umgekehrt proportional der ersten Potenz des Abstandes ($V_e \sim 1/r$). Deshalb stehen die Teilchen auch bei großen Abständen (und während langer Zeiten) miteinander in Wechselwirkung.

Ein großer Teil unserer Kenntnisse über das Plasma stammt aus der Untersuchung von Gasentladungen. Im Zusammenhang mit dem Problem der energetischen Ausnutzung thermonuklearer Reaktionen (Synthese leichter Kerne) hat das Interesse am Studium des Plasmas in letzter Zeit zugenommen. Ist die Temperatur eines Gases so hoch, daß es sich im Zustand eines Plasmas befindet und die Gasteilchen sich mit großen Geschwindigkeiten bewegen, so kann der COULOMBsche Potentialwall bei den Stößen der Atomkerne überwunden werden und ihre Synthese stattfinden. Die Anregung thermonuklearer Reaktionen in Deuterium ist für die praktische Anwendung besonders wichtig, da sie in diesem Fall schon bei verhältnismäßig kleinen Temperaturen ($T \approx 10^6$ °K) verlaufen können. Bei der Synthese von Deuteriumkernen zu α-Teilchen werden große Energien frei.

Wir betrachten nun ein Plasma, das aus zwei Sorten von Teilchen mit entgegengesetzten Ladungen (e und $-e$) besteht, im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts. Um einen hohen Ionisationsgrad zu erreichen, müssen die Rekombinationswahrscheinlichkeiten der Teilchen möglichst klein gehalten werden. Da der Rekombinationskoeffizient proportional dem Druck wächst, ist das bei kleinen Drücken möglich. Die mittlere Energie $e^2/\bar{r}$ der COULOMB-Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen ($\bar{r}$ bedeutet ihren mittleren Abstand) wird dabei klein gegen die Energie kT ihrer Wärmebewegung. Bedingung für ein verdünntes Plasma ist also die Ungleichung

$$\frac{e^2}{\bar{r}} < kT.$$

Um vollständige Ionisation zu erreichen, muß das Gas auf eine Temperatur T erhitzt werden, bei der die mittlere Energie der Wärmebewegung eines Atoms größer als die Ionisierungsarbeit I oder zumindest gleich I ist, d. h., es muß gelten

$$kT \geqq I$$

(Bedingung für die vollständige Ionisierung). Für Wasserstoff oder Deuterium beträgt die Ionisierungsarbeit 13,54 eV (1 eV $= 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ erg), so daß man bei Temperaturen, die der Ungleichung

$$T \geqq \frac{I}{k} = \frac{13{,}54 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-12}}{1{,}38 \cdot 10^{-16}}\ ^\circ\mathrm{K} \approx 160000\ ^\circ\mathrm{K}$$

genügen, ein vollständig ionisiertes Wasserstoffplasma erhält. Bei derart hohen Temperaturen darf ein Plasma jedoch nicht mehr als System angesehen werden, das lediglich aus geladenen Teilchen besteht. Man muß vielmehr auch die im Plasma enthaltene Strahlung berücksichtigen. Wir untersuchen hier die thermodynamischen Eigenschaften von Systemen bis zu Temperaturen von 1000 °K und berücksichtigen dabei die Strahlung in der Regel nicht, da ihre Energie sehr klein gegen die der Wärmebewegung der Teilchen ist. Bei sehr großen Werten von T führt diese Näherung, wie bereits angedeutet, zu falschen Ergebnissen. Die Temperatur T, bei der die Energiedichte σT^4 der Strahlung gleich der Energiedichte $^3/_2\, kTn$ der Teilchenbewegung ist (n bedeutet die Teilchenzahl je Volumeneinheit), ergibt sich aus der Beziehung

$$\sigma T^4 = \frac{3}{2} kTn$$

zu

$$T = \sqrt[3]{\frac{3kn}{2\sigma}}.$$

Für einen Gasdruck von $p = 0{,}01$ Torr wird die Teilchenzahldichte $n \approx 10^{15}/\mathrm{cm}^3$ und $T \approx 4 \cdot 10^4$ °K.

Bei Temperaturen $T \approx 10^5$ °K, für die das Gas vollständig ionisiert ist, überwiegt also die Energiedichte der Strahlung. Das hat zur Folge, daß die adiabatische Isolierung eines solchen Plasmas Schwierigkeiten bereitet, die der praktischen Verwirklichung thermonuklearer Reaktionen im Wege stehen.

Zur Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften eines Plasmas benutzen wir als thermodynamisches Potential seine freie Energie. Dabei beschränken wir uns auf nicht zu hohe Temperaturen, so daß die freie Energie der Strahlung vernachlässigt werden kann. Ihre Berücksichtigung bietet keine besonderen Schwierigkeiten und ist bei Plasmatemperaturen von $T \approx 10^5$ °K leicht möglich.

Die innere Energie U des Plasmas besteht aus der kinetischen Energie U_{id} der ungeordneten Bewegung seiner Teilchen (innere Energie des idealen Gases) und der mittleren Energie U_{e} ihrer elektrostatischen Wechselwirkung. Es gilt also

$$U = U_{\mathrm{id}} + U_{\mathrm{e}}.$$

U_{id} und U_{e} werden nicht thermodynamisch berechnet, sondern experimentell oder statistisch bestimmt. Die Größe U_{id} ist bekanntlich

$$U_{\mathrm{id}} = C_V T + U_0.$$

Der Ausdruck für U_{e} besitzt die Form

$$U_{\mathrm{e}} = -\frac{e^2}{d} N$$

(vgl. Aufgabe 82). Dabei bedeuten e die Ladung eines Teilchens, N die Zahl der Teilchen einer Sorte im Volumen V und $d = \sqrt{kTV/8\pi N e^2}$ den Debyeschen Radius, der die Eindringtiefe des äußeren elektrischen Feldes bestimmt. Im Plasma überwiegen die anziehenden Kräfte, weil jede Ladung von einer Ladungswolke entgegengesetzten Vorzeichens umgeben ist; daher ist U_{e} negativ.

Die innere Energie des Plasmas ist also

$$U = U_{\mathrm{id}} - Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}}\,.$$

Dieser Ausdruck für U stellt jedoch kein thermodynamisches Potential dar. Die freie Energie $F(T, V)$ ergibt sich durch Integration der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Aus

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)$$

folgt

$$F = -T\int \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}T + IT,$$

im betrachteten Fall also

$$F = F_0 - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}}\,.$$

Da die freie Energie des Plasmas bei starker Verdünnung ($V \to \infty$ bei festem N) gleich der freien Energie F_{id} des idealen Gases ist, gilt $F_0 = F_{\mathrm{id}}$ und

$$F = F_{\mathrm{id}} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}}\,.$$

Man kann die thermische Zustandsgleichung, die Entropie und die spezifische Wärme mit Hilfe der Beziehungen

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \qquad C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$$

bestimmen. Es ergibt sich

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV^3}}\,,$$

$$S = (C_V)_{\mathrm{id}} \ln T + R \ln V - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3V}}\,,$$

$$C_V = (C_V)_{\mathrm{id}} + \frac{1}{2} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3V}}\,.$$

Da die anziehenden Kräfte überwiegen, sind Druck und Entropie eines Plasmas kleiner als im Fall des idealen Gases. Die spezifische Wärme des Plasmas dagegen ist größer als die des idealen Gases. Das hat den folgenden physikalischen Grund.

Die Erhöhung der Plasmatemperatur erfordert einen Energieaufwand zur Vergrößerung einerseits der kinetischen Energie der Teilchen und andererseits der mittleren potentiellen Energie der Wechselwirkung zwischen ihnen, da sich die Ladungswolken entgegengesetzten Vorzeichens ändern, die jedes Plasmateilchen umgeben.

6.6. Thermodynamik von Systemen mit veränderlicher Teilchenzahl

Im folgenden wollen wir einige Ausdrücke für die Differentiale der thermodynamischen Potentiale im Falle von Systemen ableiten, deren Teilchenzahl veränderlich ist.

Eine solche Änderung der Teilchenzahl kann verschiedene Gründe haben. So gehen z. B. in einem System, das aus einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf besteht, Flüssigkeits- in Gasteilchen über und umgekehrt. Die Teilchenzahl des aus beiden Phasen bestehenden Systems ist im Unterschied zu den Teilchenzahlen der einzelnen Phasen konstant. Auch bei chemischen Reaktionen können sich Teilchenzahlen bestimmter Sorte ändern, d. h. Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl vorliegen. Ein weiteres Beispiel stellt die Strahlung dar. Sie besteht aus einer Gesamtheit von quantentheoretisch identischen Teilchen (Photonen), die zum Unterschied von klassischen Teilchen sowohl korpuskulare als auch Welleneigenschaften besitzen. Die Zahl der Photonen ändert sich ständig infolge Emission und Absorption durch die Wände.

In der modernen Physik der Elementarteilchen werden immer mehr Prozesse bekannt, bei denen sich nicht nur die Zahl der Teilchen einer bestimmten Sorte, sondern auch die Gesamtteilchenzahl ändert.

Der Zustand eines Systems mit veränderlicher Teilchenzahl wird durch die Parameter $T, a_1, a_2, \ldots, a_n$ und die Teilchenzahlen $N_1, \ldots, N_r, \ldots$ der verschiedenen Teilchensorten bzw. die entsprechenden Konzentrationen $c_i = N_i / \sum_k N_k$ beschrieben.

Die innere Energie eines Systems mit veränderlicher Teilchenzahl ändert sich nicht nur dadurch, daß das System Wärme aufnimmt und Arbeit leistet, sondern auch infolge Abgabe oder Aufnahme von Teilchen. Daher lautet der erste Hauptsatz

$$\mathrm{d}U = \delta Q - \delta W + \sum_k \mu_k \,\mathrm{d}N_k \tag{6.66}$$

(k bezeichnet die Sorte der Teilchen). Bei quasistatischen Prozessen gilt

$$\delta Q = T\,\mathrm{d}S \quad \text{und} \quad \delta W = \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i\text{:}$$

Die Grundgleichung der Thermodynamik für quasistatische Prozesse in Systemen mit veränderlicher Teilchenzahl besitzt die Form

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i - \sum_k \mu_k \,\mathrm{d}N_k. \tag{6.67}$$

Für nichtstatische Prozesse gilt entsprechend

$$T\,\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i - \sum_k \mu_k \,\mathrm{d}N_k. \tag{6.67'}$$

Die Größe

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S, a_i}$$

bezeichnet man als *chemisches Potential der k-ten Teilchensorte.*

Aus der Grundgleichung (6.67) kann man die Differentiale aller thermodynamischen Potentiale für Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl leicht bestimmen. Wir betrachten der Einfachheit halber ein System, auf das ein allseitiger Druck p wirkt. Man erhält für die Differentiale der inneren Energie U, der freien Energie $F = U - TS$, der freien Enthalpie $Z = U - TS + pV$ und der Enthalpie $H = U + pV$ die Ausdrücke

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i, \tag{6.68}$$

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i, \tag{6.69}$$

$$\mathrm{d}Z = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i, \tag{6.70}$$

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i. \tag{6.71}$$

Das chemische Potential ergibt sich aus diesen Ausdrücken zu

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p}. \tag{6.72}$$

Man erhält es also durch Differenzieren eines beliebigen thermodynamischen Potentials nach der Teilchenzahl. Dabei wird es für verschiedene thermodynamische Potentiale durch verschiedene Variable ausgedrückt.

Wie schon bemerkt wurde, sind alle thermodynamischen Potentiale additive Funktionen. Das thermodynamische Potential eines aus mehreren Körpern bestehenden Systems ist also gleich der Summe aus den Potentialen der einzelnen Körper. Für Systeme mit einer Teilchensorte folgt daraus, daß sich die thermodynamischen Potentiale proportional der Stoffmenge, d. h. der Teilchenzahl N, ändern. Man kann also sagen, daß eine additive thermodynamische Größe in bezug auf die additiven Veränderlichen eine homogene Funktion erster Ordnung sein muß. Folglich gilt

$$\left.\begin{aligned} U &= N f_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \\ F &= N f_2\left(T, \frac{V}{N}\right), \\ Z &= N f_3(T, p), \\ H &= N f_4\left(\frac{S}{N}\right), p. \end{aligned}\right\} \tag{6.73}$$

Im Falle eines Systems mit verschiedenen Teilchensorten ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} U &= \sum_i N_i f_1\left(\frac{S_i}{N_i}, \frac{V_i}{N_i}, c_i\right), \\ Z &= \sum_i N_i f_3(T, p, c_i), \end{aligned}\right\} \tag{6.74}$$

wobei V_i das Volumen und c_i die Konzentration der i-ten Teilchensorte bedeuten.

Aus (6.74) folgt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right) = f_3(T, p, c_i), \tag{6.75}$$

d. h., das chemische Potential ist gleich der freien Enthalpie je Teilchen. Daher gilt

$$Z = \sum_i \mu_i N_i. \tag{6.76}$$

Dagegen sind U, F und H nicht in dieser Form darstellbar:

$$U \neq \sum_i \mu_i N_i, \quad F \neq \sum_i \mu_i N_i, \quad H \neq \sum_i \mu_i N_i.$$

Nach (6.75) ist das chemische Potential eine Funktion von T, p und den c_i, hängt aber nicht von der Gesamtteilchenzahl N ab.

Für die Hohlraumstrahlung gilt $\mu = 0$ (vgl. Aufgabe 95). Wie die Statistik zeigt, folgt das aus der Tatsache, daß die Gesamtteilchenzahl des Systems nicht konstant ist, sondern von der Temperatur abhängt.

Aufgaben

84. Die Temperaturabhängigkeit der elektromotorischen Kraft eines Elements werde durch die Formel

$$E = [0{,}96466 + 1{,}74\,(t - 25)\cdot 10^{-4} + 3{,}8\,(t - 25)^2\cdot 10^{-7}]\,\mathrm{V}$$

bestimmt. Welcher Bruchteil der elektromotorischen Kraft des Elements wird aus Wärme erzeugt, die dem Wärmereservoir entstammt? Wie groß ist die Reaktionswärme bei 25 °C?

85. Wie hängt die elektromotorische Kraft eines reversiblen galvanischen Elements vom äußeren Druck ab?

86. Bei der Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel ändert sich die innere Energie mit der Temperatur nach dem Gesetz

$$Q = Q_0 + \beta T^2 = 50{,}4 + 3{,}69\cdot 10^{-4} T^2.$$

Man bestimme die Affinität, mit der sich rhombischer Schwefel bei der Temperatur T in monoklinen umwandelt, sowie die Umwandlungstemperatur.

87. Bei kleiner Gasdichte ergibt sich aus der Formel (5.10) die Inversionstemperatur (5.11). Man zeige, daß für große Gasdichten zwei Inversionstemperaturen existieren.

88. Es ist zu zeigen, daß im Inversionspunkt

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

gilt.

89. In einigen Lehrbüchern wird der Druck einer Strahlung, die senkrecht auf eine schwarze Fläche trifft, folgendermaßen bestimmt:

Die Oberfläche eines unbewegten schwarzen Körpers werde mit Licht der Energiedichte u senkrecht beleuchtet. Je Zeit- und Flächeneinheit nimmt dann der Körper die Energiemenge uc auf, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Die in der Zeit dt einfallende Energiemenge ist gleich $uc\,dt$. Sie wird durch den Körper absorbiert und verwandelt sich in ihm in die Wärmemenge $\delta Q = uc\,dt$. Ferner bewege sich der Körper unter der Wirkung des Lichtdruckes in der Zeit dt mit der Geschwindigkeit v in Richtung des Lichtstrahls. Die während dt auf die Oberflächeneinheit auftreffende Lichtenergie und folglich auch die vom Körper aufgenommene Wärmemenge beträgt dann $\delta Q_1 = u(c - v)\,dt$, ist also um $uv\,dt = u\,dx$ kleiner als die oben angegebene Wärmemenge $\delta Q = uc\,dt$ (dx bezeichnet die Verschiebung des Körpers in der Zeit dt unter der Wirkung des Lichtdrucks). Nun hat aber die Lichtquelle in beiden Fällen während gleicher Zeiten gleiche Energiemengen emittiert. Im ersten Fall wurde die gesamte Energie in die Wärmemenge δQ verwandelt. Im zweiten Fall geht die gleiche Energiemenge teilweise in die Wärmemenge δQ_1 und teilweise in die Arbeit $p\,dx$ zur Verschiebung des Körpers über (p bedeutet den Lichtdruck). Daraus folgt $\delta Q - \delta Q_1 = p\,dx$. Da die Differenz der absorbierten Wärmemengen nach den obigen Überlegungen gleich $u\,dx$ sein muß, folgt

$$p = u.$$

Man zeige, daß diese Überlegungen einen Fehler enthalten.

90. Wie lauten die Ausdrücke für die thermodynamischen Potentiale U, F, Z und H der Hohlraumstrahlung?

91. Man beweise, daß schwarze Strahlung von bestimmter Temperatur bei einem adiabatischen Prozeß in schwarze Strahlung mit einer anderen Temperatur übergeht.

92. Es ist zu zeigen, daß die Änderungen von Frequenz und spektraler Energiedichte der Hohlraumstrahlung bei adiabatischer Ausbreitung durch die Beziehungen

$$\frac{\nu}{T} = \text{const} \quad \text{und} \quad \frac{u_\nu}{T^3} = \text{const}$$

bestimmt werden.

93. Man berechne c_V, c_p, $c_p - c_V$ und c_p/c_V für einen Kubikzentimeter schwarzer Strahlung. Man vergleiche c_V für das einatomige ideale Gas mit dem für die schwarze Strahlung erhaltenen Wert.

94. Bei der Reflexion und Brechung ist die Summe aus den Entropien des reflektierten und des gebrochenen Strahls größer als die Entropie des einfallenden. Daraus wird oft in unzulässiger Weise gefolgert, daß dieser Prozeß irreversibel ist. Welche anderen „Begründungen" für diese falsche Schlußfolgerung lassen sich angeben?

95. Man berechne die chemischen Potentiale des idealen Gases und der Hohlraumstrahlung.

96. Welche Funktion der unabhängigen Veränderlichen T, V und μ ist ein thermodynamisches Potential?

7. Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht und ihre Anwendung

Gibbs entwickelte die Theorie des thermodynamischen Gleichgewichts, indem er das mechanische Prinzip der virtuellen Verrückungen auf thermodynamische Systeme übertrug.

Bevor wir die Gleichgewichtsbedingungen nach Gibbs untersuchen, wollen wir die thermodynamischen Systeme nach bestimmten Gesichtspunkten ordnen.

7.1. Homogene und heterogene Systeme. Phasen und Komponenten

Man unterscheidet zwei große Klassen thermodynamischer Systeme: homogene und heterogene.

Als *homogen* bezeichnet man Systeme, deren thermodynamische Eigenschaften sich stetig von Ort zu Ort ändern. Sie werden gewöhnlich mit physikalisch homogenen Systemen identifiziert, für die beliebige Teile gleichen Volumens dieselben physikalischen Eigenschaften besitzen. Beispiele dafür sind Gemische verschiedener Gase sowie flüssige und feste Lösungen. Folgende Prozesse können in homogenen Systemen stattfinden: chemische Reaktionen zwischen den Bestandteilen eines Gemisches, Dissoziation eines Gases oder eines gelösten Stoffes, Polymerisation, d. h. Bildung komplizierterer Moleküle aus einfacheren, z. B. eines Moleküls $(C_2H_4O)_3$ aus drei Molekülen C_2H_4O oder eines Moleküls $(H_2O)_2$ aus zwei Wassermolekülen H_2O usw., sowie Solvatation, d. h. Anlagerung der Moleküle des Lösungsmittels an ein Ion oder ein anderes Teilchen des gelösten Stoffes. Herrscht in homogenen Systemen Gleichgewicht, so findet offenbar keine der genannten Reaktionen statt. Die in diesem Fall geltenden Gesetze ergeben sich aus den Hauptsätzen der Thermodynamik.

Ein System wird als *heterogen* bezeichnet, wenn es aus verschiedenen physikalisch homogenen Systemen besteht, so daß die Änderungen der physikalischen Eigenschaften nicht mehr durchweg stetig erfolgen. Heterogene Systeme bilden z. B. verschiedene Aggregatzustände eines Stoffes (Eis — Wasser, Wasser — Dampf usw.), verschiedene Kristallmodifikationen (graues und weißes Zinn), verschiedene Bestandteile von Lösungen (wäßrige Salzlösung — festes Salz — Dampf) oder Produkte der chemischen Wechselwirkung verschiedener Stoffe (flüssige Legierung und feste chemische Verbindung von zwei Metallen).

Als *Phase* bezeichnet man einen physikalisch homogenen Teil eines heterogenen Systems, der von den übrigen Teilen durch eine Fläche getrennt ist, auf der die physikalischen Eigenschaften (und die ihnen entsprechenden Parameter) Sprünge aufweisen. So bilden Flüssigkeit und Dampf in einem aus beiden bestehenden System verschiedene Phasen. Das heißt jedoch nicht, daß der Begriff „Phase" identisch ist mit dem Begriff „Aggregatzustand". Es gibt nur drei Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig), dagegen beliebig viele Phasen. Sogar ein chemisch reiner Stoff im festen Zustand kann mehrere Phasen besitzen (rhombischer und monokliner Schwefel, graues und weißes Zinn usw.). Da sich reale Gase bei

kleinen Drücken nahezu wie ideale Gase verhalten, können sie sich in beliebigen Proportionen miteinander vermischen und homogene Systeme bilden.[1]) Bei kleinen Drücken gibt es also im gasförmigen Zustand nur eine Phase. Im flüssigen Zustand dagegen sind im Gleichgewicht mehrere Phasen möglich (z. B. Wasser und Öl, Kerosin und Wasser usw.).

Bei der Untersuchung des Gleichgewichts (heterogener und homogener) thermodynamischer Systeme ist neben dem Begriff der Phase der der *Komponente* wichtig. Darunter versteht man einen solchen Bestandteil eines Systems, dessen Menge im thermodynamischen Gleichgewicht nicht von den Mengen der übrigen Bestandteile abhängt. Ein Gasgemisch, in dem keine chemischen Reaktionen ablaufen, stellt ein einphasiges, aber mehrkomponentiges System dar. Die Zahl seiner Komponenten ist gleich der Zahl der verschiedenen Gase. Wasser oder Eis sind einphasige, einkomponentige Systeme, da sie Wasserstoff und Sauerstoff in bestimmten Mengenverhältnissen enthalten, d. h. die Menge eines Stoffes von der des anderen abhängt. Allgemein gibt es in einer bestimmten Phase $N - n$ Komponenten, wobei N die Zahl der verschiedenen Stoffe (chemischen Elemente) ist, zwischen denen n chemische Reaktionen ablaufen.

Ein System mit zwei Komponenten (z. B. ein Gemisch aus zwei Gasen, Flüssigkeiten oder festen Körpern) wird als binär bezeichnet.

7.2. Allgemeine Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht

Aus der Grundgleichung der Thermodynamik für nichtstatische Prozesse folgen hinreichende Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Systeme. Man kann zeigen, daß sie auch notwendig sind, wenn man den empirischen Gegebenheiten entsprechend annimmt, daß in den betrachteten Systemen Fluktuationen auftreten (das geht jedoch über den Rahmen der thermodynamischen Grundannahmen hinaus).

Wie schon bemerkt wurde, entwickelte Gibbs die Theorie des thermodynamischen Gleichgewichts nach dem Muster der Lagrangeschen Mechanik, d. h. durch Verallgemeinerung des mechanischen Prinzips der virtuellen Verrückungen.

Bekanntlich befindet sich ein mechanisches System mit idealen Bindungen im Gleichgewicht, wenn die Summe der Arbeiten aller eingeprägten Kräfte bei einer beliebigen virtuellen Verrückung gleich Null ist (Prinzip der virtuellen Verrückungen). Spezielle Gleichgewichtsbedingungen für ein interessierendes System ergeben sich, wenn man das Prinzip der virtuellen Verrückungen (die allgemeine Gleichgewichtsbedingung) als analytische Gleichung schreibt und diese zusammen mit den Beziehungen, denen die virtuellen Verrückungen genügen, löst. Wir wollen dieses Gleichungssystem noch etwas genauer untersuchen.

Ein mechanisches System mit den verallgemeinerten Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_n$ sei gewissen Bindungen unterworfen, die durch die Gleichungen

$$f_s(q_1, q_2, \ldots, q_n) = 0 \quad (s = 1, 2, \ldots, k \leqq n)$$

beschrieben werden. Die Verschiebungen $\delta q_1, \delta q_2, \ldots, \delta q_n$ bezeichnet man, sofern

[1]) Die Grenzen der gegenseitigen Löslichkeit von Gasen bei hohen Drücken werden in [18] untersucht.

sie die Beschränkungen nicht verletzen, als virtuelle Verrückungen. Sie genügen also den Beziehungen

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f_s}{\partial q_i} \delta q_i = 0. \tag{7.1}$$

Das Prinzip der virtuellen Verrückungen lautet dann

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i \, \delta q_i = 0, \tag{7.2}$$

wobei Q_i die der Koordinate q_i zugeordnete verallgemeinerte Kraft ist. Für ein vorgegebenes mechanisches System erhält man spezielle Gleichgewichtsbedingungen, indem man die Gln. (7.1) und (7.2) mit der Methode der LAGRANGEschen Parameter löst.

Im folgenden übertragen wir dieses Verfahren auf thermodynamische Systeme.

Der Gleichgewichtszustand eines thermodynamischen Systems wird durch die Temperatur T und die äußeren Parameter $a_1, a_2, \ldots, a_n$ bestimmt, die sein Verhältnis zur Umgebung charakterisieren.

Nach dem zweiten Postulat der Thermodynamik werden im Gleichgewichtszustand alle inneren Parameter eindeutig durch die äußeren Parameter und die Temperatur festgelegt. Die inneren Parameter erweisen sich also für die Bestimmung des Gleichgewichts als überflüssig. In einem Nichtgleichgewichtszustand dagegen sind die inneren Parameter keine Funktionen der äußeren Parameter und der Temperatur. Für seine Bestimmung sind also zusätzliche unabhängige Veränderliche erforderlich. Daher kann man ein Nichtgleichgewichtssystem als Gleichgewichtssystem auffassen, für dessen Beschreibung zusätzliche Parameter mit den zugeordneten verallgemeinerten Kräften, die das Gleichgewicht im System „aufrechterhalten", erforderlich sind. Dementsprechend können die thermodynamischen Funktionen eines Nichtgleichgewichtssystems als solche für ein Gleichgewichtssystem, an dem zusätzliche, das Gleichgewicht „aufrechterhaltende" Kräfte angreifen, aufgefaßt werden.[1])

Die Vorstellung, daß ein System durch virtuelle Änderungen seiner inneren Parameter aus dem Gleichgewichtszustand herausgebracht wird, führt zusammen mit der Grundgleichung der Thermodynamik (3.49) zu allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Systeme. Da ihr Zustand außer durch mechanische Parameter auch durch spezifisch thermodynamische (Temperatur, Entropie u. a.) bestimmt wird, gibt es an Stelle der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (7.2) für mechanische Systeme im Fall thermodynamischer Systeme je nach ihrem Verhältnis zur Umgebung (adiabatisch, isotherm usw.) mehrere solche Bedingungen.

Spezielle Gleichgewichtsbedingungen für ein betrachtetes thermodynamisches System ergeben sich als Lösungen der Gleichung, die die allgemeine Gleichgewichtsbedingung ausdrückt, und der Beziehungen, denen die virtuellen Verrückungen der inneren Parameter genügen.

---

[1]) Äußere Felder oder adiabatische Wände, die verschiedene Teile eines Systems mit unterschiedlichen Temperaturen voneinander trennen, spielen die Rolle solcher Kräfte.

Die Gleichungen für die virtuellen Verrückungen ergeben sich analog zu (7.1). Wir betrachten ein System, das m innere Parameter $b_1, b_2, \ldots, b_m$ mit den Gleichgewichtswerten $b_1^0, b_2^0, \ldots, b_m^0$ besitzt.

Im allgemeinen sind sie durch Bedingungen der Form

$$f_s(b_1, b_2, \ldots, b_m) = 0 \quad (s = 1, 2, \ldots, k \leqq m)$$

miteinander verbunden. Die bei diesen Beschränkungen möglichen Änderungen der inneren Parameter, die virtuellen Verrückungen, genügen den Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{\partial f_s}{\partial b_i} \delta b_i = 0. \tag{7.3}$$

Wir wollen die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen in verschiedenen Fällen explizit angeben.

1. Abgeschlossenes System (U = const, V = const). Aus der Grundgleichung der Thermodynamik

$$T\,\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{7.4}$$

für nichtstatische Prozesse folgt mit U = const und V = const die Beziehung

$$\mathrm{d}S > 0.$$

Bei nichtstatischen Prozessen in abgeschlossenen Systemen nimmt also die Entropie zu. Sie ist offenbar maximal, wenn keine Zustandsänderungen mehr stattfinden und Gleichgewicht erreicht ist.

Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für ein abgeschlossenes System besteht also darin, daß *die Entropie im Gleichgewichtszustand maximal sein muß.* Man kann sie in der Form

$$\Delta S < 0 \quad \text{oder} \quad \delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0 \tag{7.5}$$

schreiben, wobei S die Entropie in einem Nichtgleichgewichtszustand, S^0 die Entropie im Gleichgewicht und ΔS die Differenz $S - S^0$ bezeichnet. Die erste Variation der Entropie muß verschwinden und die zweite negativ sein. Diese Bedingung ist hinreichend; denn befände sich ein System mit maximaler Entropie nicht im Gleichgewicht, so müßte diese bei der Annäherung an diesen Zustand zunehmen. Das widerspricht aber der Voraussetzung, daß sie maximal ist. Die Notwendigkeit der Bedingung, nach der die Entropie eines abgeschlossenen Systems im Gleichgewichtszustand maximal ist, folgt aus der Grundgleichung der Thermodynamik (7.4) nicht. Nach (7.4) ist nämlich auch bei nichtmaximaler Entropie Gleichgewicht möglich. Unter Berücksichtigung der molekularen Natur thermodynamischer Systeme und der damit zusammenhängenden Fluktuationen der inneren Parameter ergibt sich jedoch, daß bei nichtmaximaler Entropie kein Gleichgewichtszustand existiert. Denn die Schwankungen rufen nichtstatische Prozesse hervor, die mit einer Entropiezunahme zusammenhängen und das System in den Gleichgewichtszustand mit der maximalen Entropie überführen.

Die Notwendigkeit der Bedingung ergibt sich also aus dem Vorhandensein von Fluktuationen. Ein System befindet sich nicht im Gleichgewichtszustand, wenn sie nicht erfüllt ist.

Als Anwendung bestimmen wir, ausgehend von (7.5), den Gleichgewichtszustand eines Zweiphasensystems, das aus einem Stoff besteht (z. B. Wasser und Wasserdampf).

Für die Entropie des Systems gilt

$$S = N_1 s_1 + N_2 s_2. \tag{7.6}$$

Dabei bezeichnen N_1 bzw. N_2 die Molekülzahl und s_1 bzw. s_2 die Entropie je Molekül in der ersten bzw. zweiten Phase. Für ein abgeschlossenes System gilt

$$\left.\begin{aligned} N_1 + N_2 &= N = \text{const} \quad \text{(Gesamtteilchenzahl)},\\ N_1 u_1 + N_2 u_2 &= U = \text{const} \quad \text{(innere Energie des Systems)},\\ N_1 v_1 + N_2 v_2 &= V = \text{const} \quad \text{(Volumen des Systems)}. \end{aligned}\right\} \tag{7.7}$$

Wir wählen die Größen N_1, v_1, u_1 als unabhängige und N_2, v_2, u_2 als abhängige Parameter des Systems.

Gesucht wird die simultane Lösung der Gleichgewichtsbedingung

$$\delta S = 0$$

und der Gleichungen

$$\delta N = 0, \quad \delta U = 0, \quad \delta V = 0,$$

die für die virtuellen Verrückungen der Parameter gelten. Aus (7.6) folgt

$$\delta S = N_1 \delta s_1 + N_2 \delta s_2 + s_1 \delta N_1 + s_2 \delta N_2 = 0. \tag{7.8}$$

Wegen (7.7) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \delta N &= \delta N_1 + \delta N_2 = 0,\\ \delta U &= N_1 \delta u_1 + u_1 \delta N_1 + N_2 \delta u_2 + u_2 \delta N_2 = 0,\\ \delta V &= N_1 \delta v_1 + v_1 \delta N_1 + N_2 \delta v_2 + v_2 \delta N_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7.9}$$

Gl. (7.8) kann in der Form

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + N_2 \frac{\delta u_2 + p_2 \delta v_2}{T_2} + s_1 \delta N_1 + s_2 \delta N_2 = 0$$

geschrieben werden. Berücksichtigt man in dieser Beziehung die aus (7.9) folgenden Relationen

$$\begin{aligned} \delta N_2 &= - \delta N_1,\\ N_2 \delta u_2 &= - N_1 \delta u_1 + (u_2 - u_1) \delta N_1,\\ N_2 \delta v_2 &= - N_1 \delta v_1 + (v_2 - v_1) \delta N_1, \end{aligned}$$

so erhält man

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + \frac{-N_1 \delta u_1 + (u_2 - u_1) \delta N_1 + p_2 [-N_1 \delta v_1 + (v_2 - v_1) \delta N_1]}{T_2} +$$
$$+ s_1 \delta N_1 - s_2 \delta N_1 = 0$$

oder

$$N_1\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\delta u_1 + N_1\left(\frac{p_1}{T_1}-\frac{p_2}{T_2}\right)\delta v_1 +$$

$$+\left[\left(s_1-\frac{u_1+p_2v_1}{T_2}\right)-\left(s_2-\frac{u_2+p_2v_2}{T_2}\right)\right]\delta N_1 = 0.$$

Da die Variationen δN_1, δv_1 und δu_1 voneinander unabhängig sind, ergeben sich die folgenden Bedingungen dafür, daß zwei Phasen desselben Stoffes miteinander im Gleichgewicht stehen:

a) $1/T_1 - 1/T_2 = 0$ oder $T_1 = T_2 = T$, Gleichheit der Temperaturen (Bedingung des thermischen Gleichgewichts),

b) $p_1/T_1 - p_2/T_2 = 0$ oder $p_1 = p_2 = p$, Gleichheit der Drücke in den Phasen (Bedingung des mechanischen Gleichgewichts),

c)

$$s_1 - \frac{u_1+p_1v_1}{T_1} = s_2 - \frac{u_2+p_2v_2}{T_2},$$

$$u_1 - T_1s_1 + p_1v_1 = u_2 - T_2s_2 + p_2v_2$$

oder

$$\mu_1 = \mu_2,$$

Gleichheit der chemischen Potentiale beider Phasen (Bedingung des chemischen Gleichgewichts).

2. System mit konstantem Volumen im Thermostaten ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). Die Grundgleichung der Thermodynamik (7.4) für nichtstatische Prozesse lautet in den unabhängigen Veränderlichen T und V

$$\mathrm{d}F < -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V. \qquad (7.10)$$

Für ein System, das sich in einem Thermostaten befindet und keine Arbeit leistet, gilt also

$$\mathrm{d}F < 0.$$

Danach nimmt die freie Energie in einem isothermen System mit festem Volumen bei nichtstatischen Prozessen ab und besitzt im Gleichgewichtszustand ein Minimum. Diese Bedingung kann in der Form

$$\Delta F > 0 \quad \text{oder} \quad \delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0 \qquad (7.11)$$

geschrieben werden.

3. System im Thermostaten bei konstantem Druck ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$). Die Grundgleichung (7.4) der Thermodynamik besitzt in den Variablen T und p die Form

$$\mathrm{d}Z < S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}p. \qquad (7.12)$$

Demnach gilt für ein System, das in ein Medium mit konstanter Temperatur und konstantem Druck eingeschlossen ist, die Beziehung

$$\mathrm{d}Z < 0.$$

Die freie Enthalpie eines solchen Systems nimmt also bei nichtstatischen Prozessen ab und ist im Gleichgewichtszustand minimal. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet in diesem Fall somit

$$\Delta Z > 0 \quad \text{oder} \quad \delta Z = 0, \quad \delta^2 Z > 0. \tag{7.13}$$

In entsprechender Weise zeigt man,[1]) daß sich ein System mit konstanter Entropie und konstantem Druck im Gleichgewicht befindet, wenn seine Enthalpie minimal ist:

$$\Delta H > 0 \quad \text{oder} \quad \delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0. \tag{7.14}$$

Für den Fall konstanter Entropie und konstanten Volumens herrscht Gleichgewicht bei minimaler innerer Energie:

$$\Delta U > 0 \quad \text{oder} \quad \delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0. \tag{7.15}$$

4. System mit veränderlicher Teilchenzahl im Thermostaten ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$, $\mu_i = \text{const}$). Zunächst geben wir die Grundgleichung der Thermodynamik (6.67) für ein System mit veränderlicher Teilchenzahl in den Veränderlichen T, p und μ_i an:

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i.$$

Dazu addieren wir auf beiden Seiten von (6.67) das Differential $\mathrm{d}(U - TS + pV - \sum_i \mu_i N_i)$ und erhalten

$$\mathrm{d}\left(U - TS + pV - \sum_i \mu_i N_i\right) \leqq V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T - \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i \tag{7.16}$$

oder

$$\mathrm{d}B \leqq V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T - \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i$$

mit

$$B = U - TS + pV - \sum_i \mu_i N_i. \tag{7.17}$$

Aus (7.16) folgt, daß das thermodynamische Potential B bei einem nichtstatischen Prozeß in einem System mit veränderlicher Teilchenzahl und konstanten Werten von T, p und μ_i abnimmt ($\mathrm{d}B < 0$) und im Gleichgewichtszustand den Minimalwert Null besitzt.[2]) Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung eines solchen Systems hat also die Form

$$\Delta B > 0 \quad \text{oder} \quad \delta B = 0, \quad \delta^2 B > 0. \tag{7.18}$$

Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Systeme stellen also je nach Art der vorliegenden Beschränkungen Aussagen über die Extremwerte verschiedener thermodynamischer Potentiale dar. Sie sind nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig, wenn alle anderen Voraussetzungen für die Einstellung des Gleichgewichts erfüllt sind (Die angegebenen Gleichgewichts-

[1]) Vgl. Aufgabe 99.
[2]) Siehe Abschn. 7.3.

bedingungen sind allein nicht hinreichend dafür, daß ein Prozeß tatsächlich ablaufen kann).[1])

Die thermodynamischen Potentiale besitzen unter Umständen mehrere Extremwerte (insbesondere die Entropie mehrere Maxima). Zustände, die dem größten bzw. dem kleinsten Extremwert (z. B. der Entropie oder der freien Energie) entsprechen, nennt man *stabil*, während man die den anderen Extremwerten entsprechenden Zustände als *metastabil* bezeichnet. Bei Vorhandensein starker Fluktuationen kann das System aus einem metastabilen Zustand in den stabilen übergehen.

7.3 Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichtes in einem homogenen System

Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen thermodynamischer Systeme bestehen darin, daß die entsprechenden thermodynamischen Potentiale Extremwerte annehmen müssen. Für ein abgeschlossenes System fordert die Gleichgewichtsbedingung z. B., daß die Entropie maximal sein muß. Sie wird durch die Ungleichung $\Delta S < 0$ oder die beiden Beziehungen $\delta S = 0$ und $\delta^2 S < 0$ ausgedrückt. Bei der Bestimmung des Gleichgewichts für zwei Phasen eines beliebigen Stoffes benutzten wir nur die Gleichung $\delta S = 0$, die jedoch nur eine notwendige Bedingung für einen Extremwert der Entropie darstellt und nicht sichert, daß gerade ein Maximum vorliegt. Hinreichend dafür ist die Ungleichung $\delta^2 S < 0$. Sie sichert die Stabilität des Gleichgewichts. Aus den Bedingungen $\delta S = 0$ und $\delta^2 S > 0$ (Minimum der Entropie) ergeben sich zwar ebenfalls Gleichgewichtszustände, jedoch völlig instabile,[2]) weil die Fluktuationen nichtstatische Prozesse hervorrufen, die das System in den Gleichgewichtszustand mit maximaler Entropie überführen. Da die Entropie nicht noch weiter zunehmen kann, ist dieser dann stabil.

Das gleiche gilt für ein System mit veränderlicher Teilchenzahl in einem Thermostaten, für das p und μ_i vorgegeben sind. Hier werden die Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichts durch die Ungleichung $\Delta B > 0$ oder $\delta^2 B > 0$ ausgedrückt.

Im folgenden untersuchen wir die Stabilität des Gleichgewichts in einem solchen System im einzelnen.

Als unabhängige Parameter (Koordinaten) wählen wir die Entropie S, das Volumen V und die Zahlen N_i der Teilchen verschiedener Sorten. Bei vorgegebenen Werten von T, p und μ_i ist das thermodynamische Potential B im Gleichgewicht wegen

$$U - TS + pV = Z$$

und

$$\sum_i \mu_i N_i = Z$$

[1]) Es lassen sich Prozesse denken, die thermodynamisch möglich sind (für die sich also die entsprechenden thermodynamischen Potentiale in Übereinstimmung mit den getroffenen Aussagen ändern), in Wirklichkeit jedoch nicht vorkommen, weil andere Bedingungen nicht erfüllt sind. Zum Beispiel können einige chemische Reaktionen nur bei Anwesenheit von Katalysatoren ablaufen, obgleich sie thermodynamisch möglich sind, weil die freie Energie dabei abnimmt.

[2]) Das instabile Gleichgewicht einer Kugel, die auf einer Bergspitze ruht, ist ein mechanisches Analogon dieses Falles.

gleich Null, d. h:, es gilt

$$U - TS + pV - \sum_i \mu_i N_i = 0. \tag{7.19}$$

Werden T, p, μ_i konstant gehalten und S, V, N_i um kleine Größen auf S', V', N_i' geändert, so kann man sagen, daß der Zustand T, p, μ_i mit den Koordinaten S, V, N_i stabil ist, falls $\Delta B = B' - B > 0$ bzw. wegen (7.19)

$$U' - TS' + pV' - \sum_i \mu_i N_i' > 0 \tag{7.20}$$

gilt. Andererseits entsprechen einem Gleichgewichtszustand mit den Koordinaten S', V', N_i' (und der inneren Energie U') bestimmte Werte T', p', μ_i'. Man hat daher auch

$$U' - T'S' + p'V' - \sum_i \mu_i' N_i' = 0. \tag{7.21}$$

Das System werde nun durch Änderung von S', V', N_i' auf S, V, N_i bei festgehaltenen Werten T', p', μ_i' aus diesem (als stabil vorausgesetzten) Zustand herausgebracht. Dann folgt analog zu (7.20)

$$U - T'S + p'V - \sum_i \mu_i' N_i > 0. \tag{7.22}$$

Subtrahiert man (7.21) von (7.20), so entsteht

$$-\Delta T\, S' + \Delta p\, V' - \sum_i \Delta\mu_i\, N_i' > 0 \tag{7.23}$$

mit

$$\Delta T = T - T', \quad \Delta p = p - p', \quad \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i'.$$

Durch Subtraktion der Gl. (7.19) von (7.22) folgt

$$\Delta T\, S - \Delta p\, V + \sum_i \Delta\mu_i\, N_i > 0. \tag{7.24}$$

Addition von (7.23) und (7.24) ergibt schließlich

$$\Delta T\, \Delta S - \Delta p\, \Delta V + \sum_i \Delta\mu_i \Delta N_i > 0 \tag{7.25}$$

mit

$$\Delta S = S - S', \quad \Delta V = V - V', \quad \Delta N_i = N_i - N_i'.$$

Der Zustand eines homogenen Systems ist also stabil, wenn bei einer durch Fluktuationen hervorgerufenen Änderung einer beliebigen Koordinate, die so erfolgt, daß die den übrigen unabhängigen Parametern entsprechenden thermodynamischen Kräfte konstant bleiben, die Ungleichungen

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_{p,\mu_i} = \frac{T}{C_{p,\mu_i}} > 0, \quad \left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_{T,\mu_i} < 0, \quad \left(\frac{\Delta\mu_i}{\Delta N_i}\right)_{T,p,\mu_k} > 0 \; (k \neq i) \tag{7.26}$$

gelten. Die Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichts in einem physikalisch homogenen, einkomponentigen System lauten daher

$$C_p > 0, \quad \varepsilon_T = -V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0, \tag{7.27}$$

d. h., die spezifische Wärme bei konstantem Druck und der isotherme Elastizitätsmodul müssen im Gleichgewichtszustand positiv sein.[1])

Die Bedingungen $C_p > 0$ oder auch $C_V > 0$ (vgl. Aufgabe 103) ergaben sich unter der Voraussetzung, daß die absolute Temperatur positiv ist. Wie wir im Abschn. 3.4. sahen, bilden diese Forderungen andererseits die Grundlage für die Unterscheidung zwischen höheren und tieferen Temperaturen. Das Vorzeichen der absoluten Temperatur hängt also mit der (im Rahmen quasistatischer Prozesse getroffenen) Unterscheidung zwischen höheren und tieferen Temperaturen zusammen.

Da wir unter der Voraussetzung $T > 0$ schließen konnten, daß die Wärme vom heißen Körper auf den kalten übergeht (s. Abschn. 3.9.), ergibt sich ferner, daß die Definitionen der Begriffe höhere bzw. tiefere Temperatur, die im Rahmen quasistatischer Prozesse einerseits[2]) und nichtstatischer Prozesse andererseits[3]) gegeben wurden, voneinander abhängen insofern, als bei $C_V > 0$ für gewöhnliche Systeme T stets positiv ist ($T > 0$). Der erwähnte Zusammenhang ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der auch die Gleichgewichtsbedingung für reale Körper liefert. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist die physikalische Bedeutung der Stabilitätsbedingung (7.27) leicht zu verstehen. Dazu nehmen wir an, daß bei $T > 0$ an Stelle von $C_p > 0$ die Bedingung $C_p < 0$ erfüllt ist. Die Fluktuationen führen dazu, daß das System an einen Thermostaten Wärme abgibt, so daß die Temperatur des Systems zunimmt. Das hat (wegen $T > 0$) eine weitere Wärmeabgabe zur Folge. Daher kann sich das System für $C_p < 0$ nicht in einem stabilen Gleichgewichtszustand befinden. Nimmt man an, daß an Stelle von $(\partial p/\partial V)_T < 0$ die Bedingung $(\partial p/\partial V)_T > 0$ gilt, so findet man entsprechend, daß der Druck im System bei einer kleinen durch Fluktuationen hervorgerufenen Volumenabnahme kleiner wird, was zu einer weiteren Kompression führen muß. Das System kann sich also auch in diesem Fall nicht im Gleichgewichtszustand befinden.[4])

Nach dem dritten Hauptsatz strebt die spezifische Wärme C_p für $T \to 0$ von höherer als erster Ordnung gegen Null (s. Abschn. 4.2.). Daher erhält die Stabilitätsbedingung

$$\frac{T}{C_p} > 0$$

für $T \to 0$ die Form

$$\frac{T}{C_p} \to \infty .$$

---

[1]) Für ein homogenes System mit dem äußeren Parameter a und der zugehörigen verallgemeinerten Kraft A erhält man als Gleichgewichtsbedingungen analog (7.27)

$$C_A > 0, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T < 0. \tag{7.27'}$$

[2]) Es wird angenommen, daß die Temperatur des Systems durch Wärmezufuhr bei konstanten äußeren Parametern zunimmt (d. h. $C_a > 0$).

[3]) Zwischen zwei Körpern A und B möge Wärmekontakt bestehen. Bei Wärmeübergang von A nach B ist die Temperatur von A größer als die von B. Diese Definition ist der Tatsache $T > 0$ äquivalent.

[4]) Der Fall $(\partial p/\partial V)_T = 0$ wird im Abschn. 9.3. betrachtet.

Das bedeutet, daß Zustände mit $T \to 0$ stabil sind [19]. Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik führt also zur Existenz stabiler Grenzzustände.

Sind die Bedingungen (7.27) erfüllt, so ist das Gleichgewicht gegenüber schwachen Fluktuationen stabil, bei starken dagegen reichen sie nicht aus, weil die bisher nicht berücksichtigte Oberflächenbeschaffenheit der Fluktuationskeime wichtig wird. So sind die Bedingungen (7.27) für unterkühlte Dämpfe oder überhitzte Flüssigkeiten erfüllt, obgleich diese Zustände lediglich dann stabil sind, wenn sich infolge der Dichtefluktuationen nur kleine Keime der neuen Phase bilden. Entstehen dagegen große Keime, so zerfallen die genannten homogenen Systeme in zwei Phasen, weil die bisher nicht berücksichtigte Oberflächenenergie der Keime wichtig wird. Die freie Energie F des Systems nimmt bei der Bildung kleiner Tropfen zu; daher verschwinden sie wieder. Die Entstehung großer Tropfen dagegen kann zu einer Abnahme von F führen, so daß das homogene System in zwei Phasen zerfällt und damit metastabil ist. Die Einzelheiten dieser Erscheinung werden in Kap. 8 behandelt.

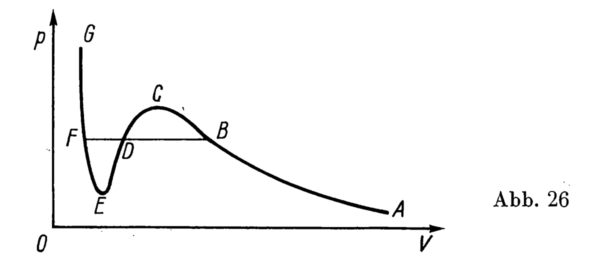


Abb. 26

Wir diskutieren die Stabilitätsbedingungen für ein homogenes System an Hand eines Gases, das durch die VAN DER WAALSsche Gleichung beschrieben wird. Unterhalb der kritischen Temperatur besitzt die VAN DER WAALSsche Isotherme die in Abb. 26 dargestellte Form. Die Abschnitte AB und FG entsprechen dem gasförmigen bzw. flüssigen Zustand. Wegen $(\partial p/\partial V)_T < 0$ sind beide stabil. Die zum Abschnitt CE gehörenden Zustände sind wegen $(\partial p/\partial V)_T > 0$ instabil. Im Punkt C endet die Stabilität der gasförmigen Phase gegenüber kontinuierlichen Änderungen (die nicht mit der Bildung einer neuen Phase zusammenhängen). Im Punkt B beginnt in der Regel die Kondensation des Gases. Auf der Geraden BF existieren zwei Phasen nebeneinander. Die Abschnitte BC und EF entsprechen dem metastabilen Zustand des unterkühlten Dampfes bzw. der überhitzten Flüssigkeit.

7.4. Gleichgewicht in einem homogenen System

Wie wir bereits bemerkten, sind in einem homogenen System chemische Reaktionen — Dissoziation, Ionisation, Polymerisation usw. — möglich.

Im folgenden untersuchen wir die Gesetze für einige solche im Gleichgewicht ablaufende Prozesse.

1. Bedingung für das chemische Gleichgewicht. Jede chemische Reaktion kann im allgemeinen in beiden Richtungen ablaufen. Zunächst überwiegt die Reaktion in der direkten Richtung. Im Gleichgewicht sind die Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen gleich, so daß sich die Stoffmengen der einzelnen Sorten im

Laufe der Zeit nicht ändern. Wir suchen eine Bedingung dafür, daß sich ein chemisches System im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet (man spricht dann kurz auch oft von chemischem Gleichgewicht).

Dazu schreiben wir eine chemische Reaktion in der Form

$$\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0. \tag{7.28}$$

Dabei bedeuten A_i die chemischen Symbole und ν_i die Anzahl der Moleküle der miteinander reagierenden Stoffe (stöchiometrische Koeffizienten). Für die Reaktion $2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$ oder $2\,SO_2 + O_2 - 2\,SO_3 = 0$ sind die stöchiometrischen Koeffizienten beispielsweise $\nu_{SO_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$ und $\nu_{SO_3} = -2$.

Wir betrachten eine Reaktion, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck abläuft. Im Gleichgewicht ist dann die freie Enthalpie des Systems mit veränderlicher Teilchenzahl minimal ($\delta Z = 0$). Es gilt also

$$-S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i = 0$$

und wegen $T = \mathrm{const}$ und $p = \mathrm{const}$

$$\sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i = 0. \tag{7.29}$$

Die Anzahlen $\mathrm{d}N_i$ der miteinander reagierenden Moleküle sind den Zahlen ν_i proportional ($\mathrm{d}N_1/\mathrm{d}N_2 = \nu_1/\nu_2$). Daher kann man in (7.29) $\mathrm{d}N_i$ durch ν_i ersetzen. Die Bedingung des chemischen Gleichgewichts lautet also

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{7.30}$$

Wie man sieht, entsteht diese Bedingung, indem in der Reaktionsgleichung (7.28) die chemischen Symbole A_i durch die entsprechenden chemischen Potentiale μ_i ersetzt werden. Finden im System mehrere chemische Reaktionen statt, so wird der Gleichgewichtszustand durch mehrere Bedingungen der Form (7.30) bestimmt.

Um (7.30) auf konkrete chemische Reaktionen anwenden zu können, muß man die chemischen Potentiale μ_i kennen.

2. *Massenwirkungsgesetz.* Für ideale Gase ist das chemische Potential bis auf die Entropiekonstante bekannt. Aus (7.30) kann man daher im Fall chemischer Reaktionen, die in einem Gemisch voneinander unabhängiger idealer Gase mit den Partialdrücken p_i ablaufen, eine Reihe von Gesetzen ableiten.

Das chemische Potential eines idealen Gases ist

$$\mu = kT \ln p + \mu_0(T)$$

(vgl. Aufgabe 95). Für die i-te Komponente eines Gemisches gilt

$$\mu_i = kT \ln p_i + \mu_{0i}(T),$$

wobei p_i der Partialdruck der i-ten Komponente ist.

Der Gesamtdruck des Gemisches ergibt sich aus der Beziehung

$$p = \sum_i p_i.$$

Im Falle des idealen Gases folgt daraus

$$p_i = p \frac{N_i}{\sum\limits_k N_k} = c_i\, p\,,$$

wobei c_i die Konzentration des i-ten Gases bedeutet. Daher gilt

$$\mu_i = kT \ln c_i p + \mu_{0i}(T). \tag{7.31}$$

Die Bedingung des chemischen Gleichgewichts (7.30) nimmt damit für Reaktionen, die in einem Gasgemisch ablaufen, die Form

$$\sum_i \nu_i [kT \ln c_i p + \mu_{0i}(T)] = 0$$

an. Daraus folgt

$$kT \sum_i \nu_i \ln c_i + kT \sum_i \nu_i \ln p + \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) = 0,$$

$$\sum_i \ln c_i^{\nu_i} = -\sum_i \nu_i \ln p - \frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T)$$

und

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = p^{-\sum\limits_i \nu_i}\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{kT} \sum\limits_i \nu_i \mu_{0i}(T)} = K_c(T, p). \tag{7.32}$$

Da die ν_i für die vor der Reaktion vorhandenen Stoffe positiv und für die Reaktionsprodukte negativ sind, kann man (7.32) auch in der Form

$$\frac{\prod\limits_j c_j^{\nu_j}}{\prod\limits_s c_s^{\nu_s}} = K_c(T, p) \tag{7.33}$$

schreiben.

Die Gln. (7.32) und (7.33) stellen das *Massenwirkungsgesetz* dar. Danach ist das Verhältnis des Produkts aus den Potenzen der Konzentrationen der Ausgangsstoffe zum Produkt aus den Potenzen der Stoffe, die durch die Reaktion entstehen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ebenfalls konstant. Die Exponenten in den entsprechenden Potenzen sind die stöchiometrischen Koeffizienten.

Die Größe

$$K_c(T, p) = p^{-\sum\limits_i \nu_i}\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{kT} \sum\limits_i \nu_i \mu_{0i}(T)} \tag{7.34}$$

bezeichnet man als *Massenwirkungskonstante*. Ihre Druckabhängigkeit wird vollständig durch den Faktor $p^{-\Sigma \nu_i}$ beschrieben, während zur Bestimmung ihrer Temperaturabhängigkeit zusätzliche Annahmen über die Eigenschaften der Gase (z. B. über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme) erforderlich sind. Der Ausdruck für $\mu_{0i}(T)$ enthält die Entropie- und die Energiekonstante. Diese haben im Gleichgewicht offenbar eindeutig definierte Werte, die jedoch nicht mit Hilfe der beiden Hauptsätze bestimmt werden können. Das gilt auch für den Wert der Massenwirkungskonstanten $K_c(T, p)$. Dieses Problem wird durch die Statistik endgültig gelöst.

Das Massenwirkungsgesetz gilt auch für Reaktionen zwischen gelösten Stoffen, weil schwache Lösungen ähnliche Eigenschaften wie ideale Gase besitzen.

Gilt bei einer Reaktion $\sum \nu_i = 0$, so hängt $K_c(T, p)$ nicht vom Druck ab. Das ist z. B. bei der Dissoziation von Jodwasserstoff

$$2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2$$

der Fall.

Man kann im Massenwirkungsgesetz an Stelle der Konzentrationen auch die Partialdrücke einführen, indem man in die Bedingung (7.30) für chemisches Gleichgewicht die Größen $\mu_i = kT \ln p_i + \mu_{0i}(T)$ einsetzt. Man erhält

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T). \tag{7.35}$$

In diesem Fall hängt die Massenwirkungskonstante $K_p(T)$ nicht vom Druck, sondern nur von der Temperatur ab. Die Form (7.35) des Massenwirkungsgesetzes ist für viele Anwendungen günstig.

3. Ostwald*sches Verdünnungsgesetz.* Stoffe, die man in einem Lösungsmittel auflöst (z. B. Kochsalz in Wasser), dissoziieren, d. h., die Moleküle des gelösten Stoffes zerfallen in positive und negative Ionen (Na^+ und Cl^-). Gleichzeitig findet der umgekehrte Vorgang statt, d. h., die Ionen vereinigen sich zu neutralen Molekülen. Im Gleichgewicht verlaufen beide Prozesse mit gleicher Stärke, so daß die Zahl der dissoziierenden Moleküle gleich der Zahl der neu gebildeten ist. Die Dissoziation kann als spezielle chemische Reaktion und der dabei eintretende Gleichgewichtszustand als Spezialfall des chemischen Gleichgewichts betrachtet werden.

Es muß daher in diesem Fall möglich sein, das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Die Dissoziation wird quantitativ durch den *Dissoziationsgrad* $\alpha = n/N$ charakterisiert, wobei n die Zahl der dissoziierten und N die Gesamtzahl der Moleküle im gelösten Stoff bedeuten.

Die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels sei gleich N_0. Dann bedeuten $c = N/N_0$ die Konzentration des gelösten Stoffes, $c_1 = n/N_0$ die der positiven Ionen, $c_2 = n/N_0$ die der negativen Ionen und $c_3 = (N - n)/N_0$ die der nichtdissoziierten Moleküle des gelösten Stoffes.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt im Gleichgewichtszustand

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = K$$

(K ist die Dissoziationskonstante) oder

$$\frac{\frac{n}{N_0}\frac{n}{N_0}}{\frac{N-n}{N_0}} = \frac{\left(\frac{N}{N_0}\right)^2\left(\frac{n}{N}\right)^2}{\frac{N}{N_0}\frac{N-n}{N}} = K.$$

Daraus folgt

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K. \tag{7.36}$$

Diese Gleichung ist das OSTWALD*sche Verdünnungsgesetz.* Es stellt einen Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad α und der Konzentration c des gelösten Stoffes her und zeigt, daß die Dissoziation bei zunehmender Verdünnung zunimmt. Im Falle stark verdünnter Lösungen ($c \to 0$) gilt $\alpha \to 1$, d. h., fast alle Moleküle sind dissoziiert.

Der Dissoziationsgrad α kann aus der Formel

$$\sigma = F \alpha \eta (u_+ + u_-)$$

für die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung bestimmt werden. In dieser Beziehung, die sich in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation ergibt, bedeutet F die FARADAYsche Zahl, u_+ und u_- sind die Beweglichkeiten der positiven bzw. negativen Ionen, und η bezeichnet die Äquivalenzkonzentration, die gleich der Zahl der Grammäquivalente des gelösten Stoffes in der Volumeinheit der Lösung ist.

Das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz wurde experimentell bestätigt. Das ist ein Beweis für die Richtigkeit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

7.5. Gleichgewicht in einem heterogenen System

Wir untersuchen in diesem Abschnitt das Gleichgewicht in einem System, das aus n Phasen mit k Komponenten besteht. Größen, die zu verschiedenen Phasen oder Komponenten gehören, bezeichnen wir mit einem oberen bzw. einem unteren Index. Zum Beispiel bedeutet μ_1'' das chemische Potential der ersten Komponente in der zweiten Phase.

1. Gleichgewichtsbedingungen für ein heterogenes System. Im Abschn. 7.2. stellten wir fest, daß in einem zweiphasigen System aus einem beliebigen Stoff unter den Bedingungen

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu'' \tag{7.37}$$

(gleiche Temperaturen, Drücke und chemische Potentiale in beiden Phasen) Gleichgewicht herrscht.

In ähnlicher Weise kann man zeigen (vgl. Aufgabe 110), daß sich zwei Phasen verschiedener Stoffe im Gleichgewicht befinden, falls

$$T_1' = T_2'', \quad p_1' = p_2'' \tag{7.38}$$

gilt, d. h., wenn Temperaturen und Drücke in beiden Phasen übereinstimmen. Für die chemischen Potentiale gelten im betrachteten Fall keine einschränkenden Bedingungen. Das ist auf Grund der Tatsache, daß Stoff- und damit Phasenumwandlungen ausgeschlossen sind, ohne Rechnung einzusehen.

Aus (7.37) und (7.38) folgt allgemein, daß in einem aus n Phasen und k Komponenten bestehenden heterogenen System alle Bestandteile gleiche Temperatur besitzen:

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^{(n)}, \tag{7.39}$$

überall gleicher Druck herrscht:

$$p' = p'' = p''' = \dots = p^{(n)}. \tag{7.40}$$

und jede Komponente in allen Phasen gleiches chemisches Potential besitzt:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots = \mu_1^{(n)}, \\ \mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots = \mu_2^{(n)}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \ldots = \mu_k^{(n)}. \end{array}\right\} \quad (7.41)$$

Die Gln. (7.39), (7.40) und (7.41) stellen die Gleichgewichtsbedingungen für ein heterogenes System aus n Phasen und k Komponenten dar.

2. Gibbs*sche Phasenregel.* Die Gleichgewichtsbedingung für ein heterogenes System gestattet es, die Zahl der aus mehreren Komponenten bestehenden Phasen, die gleichzeitig nebeneinander existieren können, und die Zahl der unabhängigen Veränderlichen eines heterogenen Systems, die man ohne Verletzung des Gleichgewichtszustandes ändern kann, zu bestimmen. Dieses Problem wurde von Gibbs gelöst (Gibbssche Phasenregel).

Zur Ableitung der Gibbsschen Phasenregel betrachten wir ein heterogenes Gleichgewichtssystem; Druck und Temperatur seien also in allen Phasen gleich. Weiterhin müssen nach (7.41) die chemischen Potentiale der verschiedenen Komponenten in allen Phasen gleich sein, d. h., es muß gelten

$$\mu_r^{(i)} = \mu_r^{(s)} \qquad (r = 1, 2, \ldots, k;\ i, s = 1, 2, \ldots, n).$$

Das sind insgesamt $k(n-1)$ Gleichungen. Sie drücken die Gleichgewichtsbedingung für ein heterogenes System aus. Sein Zustand wird durch die Größen p und T sowie die $k-1$ unabhängigen Konzentrationen der verschiedenen Komponenten in einer Phase,[1]) d. h. durch $2 + n(k-1)$ unabhängige Veränderliche bestimmt. Die $k(n-1)$ Gleichungen (7.41) besitzen nur dann eine Lösung, wenn ihre Zahl die der unabhängigen Veränderlichen nicht übersteigt. Wir müssen also

$$k(n-1) \leqq 2 + n(k-1)$$

fordern. Daraus folgt

$$n \leqq k + 2. \qquad (7.42)$$

Diese Bedingung sagt aus, daß sich in einem System mit k Komponenten nicht mehr als $k+2$ Phasen im Gleichgewicht befinden können (Gibbssche Phasenregel).

Ist die Zahl n für ein thermodynamisches System kleiner als $k+2$, so dürfen in (7.41) $k+2-n$ Veränderliche beliebig gewählt werden. Die Änderung dieser $k+2-n$ Variablen bleibt also ohne Einfluß auf den Gleichgewichtszustand im heterogenen System. Man bezeichnet die Größe

$$f = k + 2 - n \qquad (7.43)$$

[1]) In jeder Phase gibt es $k-1$ unabhängige Konzentrationen, weil zwischen ihnen die Beziehung

$$\sum_{r=1}^{k} c_r^i = \sum_{r=1}^{k} \frac{N_r^i}{\sum\limits_{r=1}^{k} N_r^i} = 1$$

besteht (die Summe der Konzentrationen aller Komponenten in der i-ten Phase ist gleich 1).

als *Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade des Systems.* Die Gl. (7.43) ist der Beziehung (7.42) äquivalent und heißt ebenfalls GIBBS*sche Phasenregel.*

Die Beziehung (7.42)

$$n \leqq k + 2$$

ergab sich unter der Voraussetzung, daß am System nur die eine verallgemeinerte Kraft p angreift. Unterliegt das System q derartigen Kräften, so tritt in der GIBBSschen Phasenregel an die Stelle der Zahl 2 (die den Variablen p und T entspricht) die Zahl $q + 1$. Man hat also

$$n \leqq k + q + 1 \tag{7.44}$$

bzw.

$$f = k + q + 1 - n;$$

3. Kurven für das Phasengleichgewicht. Tripelpunkt. Nach der GIBBSschen Phasenregel (7.42)

$$n \leqq k + 2$$

können sich in einem System mit k Komponenten höchstens $k + 2$ Phasen im Gleichgewicht befinden. Im Falle eines einkomponentigen Systems ergibt sich für die Zahl n der Phasen $n = k + 2 = 3$; für ein zweikomponentiges System folgt $n = 4$.

Stehen zwei Phasen eines einkomponentigen Systems untereinander im Gleichgewicht ($n = 2$, $k = 1$), so ist die Zahl der Freiheitsgrade $f = k + 2 - n = 1$. Das ergibt sich auch direkt aus der Bedingung, daß die chemischen Potentiale $\mu'(p, T)$ und $\mu''(p, T)$ übereinstimmen müssen. Die Gleichung $\mu'(p, T) = \mu''(p, T)$ stellt einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Druck in beiden Phasen her. Sie läßt sich auch in der Form

$$p = p(T) \tag{7.45}$$

schreiben. In einem Koordinatensystem, in dem auf der Abszissenachse die Temperatur und auf der Ordinatenachse der Druck abgetragen werden, liegen die dem Phasengleichgewicht entsprechenden Punkte auf der Kurve (7.45), die man deshalb auch als *Kurve des Phasengleichgewichts* bezeichnet. Punkte, die auf verschiedenen Seiten der Kurve liegen, stellen verschiedene homogene Zustände des Systems dar. Bei einer Zustandsänderung längs einer Linie (etwa längs der in Abb. 27 gestrichelt gezeichneten Geraden), die diese Kurve schneidet, werden nach dem Erreichen des Schnittpunkts zunächst beide Phasen nebeneinander bestehen und dann vollständig in die zweite Phase übergehen. Die Kurve des Phasengleichgewichts ist also die Stabilitätsgrenze einer Phase.

Befinden sich drei Phasen desselben Stoffes im Gleichgewicht, so gelten die Gleichungen

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p), \qquad \mu'(T, p) = \mu'''(T, p).$$

Für die beiden Veränderlichen T und p ergeben sich daraus eindeutig definierte Werte. Der durch sie bestimmte Zustand wird als *Tripelpunkt* bezeichnet. Im (T, p)-Diagramm der Abb. 28 ist er identisch mit dem gemeinsamen Schnittpunkt

der drei dargestellten Kurven. Im Tripelpunkt des Wassers besitzen T und p die Werte

$$t = 0{,}0078\ ^\circ\mathrm{C}, \quad p = 0{,}006\ \mathrm{atm}.$$

Ähnliche Kurven erhält man für zweikomponentige Systeme. So kann etwa der Druck eines zweiphasigen, zweikomponentigen Systems in Abhängigkeit von der Konzentration einer Komponente in einer der Phasen dargestellt werden.

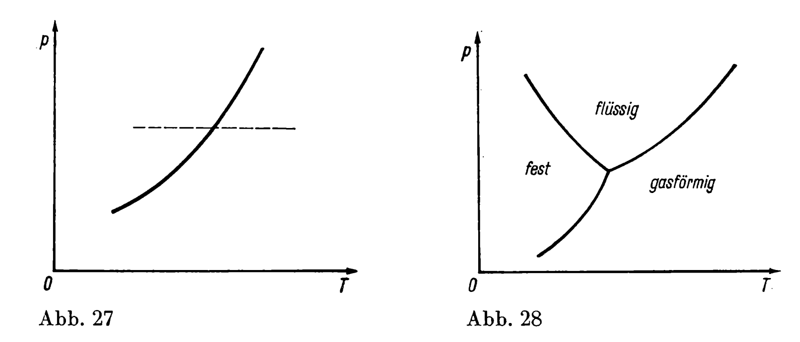


Abb. 27 Abb. 28

4. Gleichgewicht zweikomponentiger Systeme. Grundgleichung der Theorie des Gleichgewichts zweikomponentiger Systeme. Wir untersuchen nun das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen im Falle zweier unabhängiger Komponenten. Solche Systeme sind in der Chemie und Metallurgie wichtig.

Nach der Gibbsschen Phasenregel können im Gleichgewicht höchstens vier Phasen nebeneinander bestehen. Das wiederum ist nur in dem Punkt möglich, in dem alle Parameter des Systems (T, p und die Zusammensetzung der Phasen) völlig bestimmt sind. Bei drei koexistierenden Phasen besitzt das betrachtete System einen Freiheitsgrad, so daß ein Parameter (gewöhnlich der Druck) frei wählbar ist.

Der Fall zweier nebeneinander bestehender Phasen in einem zweikomponentigen System ist insofern besonders interessant, als alle anderen Fälle auf ihn zurückgeführt werden können. Das betrachtete System besitzt zwei frei wählbare Parameter. Man kann etwa die Temperatur und die Zusammensetzung einer der Phasen (die Konzentration einer bestimmten Komponente) vorgeben. Dann ist nur bei einem bestimmten Druck Gleichgewicht möglich. Werden der Druck und die Zusammensetzung einer Phase vorgegeben, so kann nur bei einer bestimmten Temperatur Gleichgewicht herrschen. Im folgenden stellen wir die Grundgleichung für das Gleichgewicht zweier Phasen eines zweikomponentigen Systems auf.

Für jede Phase gilt nach (6.68)

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i.$$

Mit Hilfe von

$$Z = U - TS + pV$$

und Gl. (6.76)

$$Z = \sum_i \mu_i N_i$$

ergibt sich

$$U = Z + TS - pV = \sum_i \mu_i N_i + TS - pV$$

sowie

$$\mathrm{d}U = \sum_i \mu_i \,\mathrm{d}N_i + \sum_i N_i \,\mathrm{d}\mu_i + T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V - V\,\mathrm{d}p. \tag{7.46}$$

Durch Vergleich von (6.68) mit (7.46) erhält man die Beziehung

$$S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}p + \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i = 0, \tag{7.47}$$

die man als DUHEM-GIBBS*sche Gleichung* bezeichnet. Sie lautet für die beiden Phasen des zweikomponentigen Systems

$$\left.\begin{aligned} S'\mathrm{d}T - V'\mathrm{d}p + N_1'\,\mathrm{d}\mu_1 + N_2'\,\mathrm{d}\mu_2 = 0,\\ S''\mathrm{d}T - V''\mathrm{d}p + N_1''\,\mathrm{d}\mu_1 + N_2''\mathrm{d}\mu_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7.48}$$

(Da im Gleichgewicht $T' = T''$, $p' = p''$ und $\mu' = \mu''$ gilt, wurden $\mathrm{d}T$, $\mathrm{d}p$ und $\mathrm{d}\mu$ ohne Phasenindizes geschrieben.)

Aus (7.48) eliminieren wir $\mathrm{d}\mu_2$, indem wir die erste Gleichung mit N_2'' und die zweite mit N_2' multiplizieren und danach die erste von der zweiten subtrahieren. Es ergibt sich

$$(S''N_2' - S'N_2'')\mathrm{d}T - (V''N_2' - V'N_2'')\mathrm{d}p + (N_1''N_2' - N_1N_2'')\mathrm{d}\mu_1 = 0. \tag{7.49}$$

Diese Beziehung ist die Grundgleichung der Theorie zweikomponentiger Systeme. Aus ihr folgen alle interessierenden Gesetzmäßigkeiten. Von großer Bedeutung ist z. B. die Betrachtung des Gleichgewichts flüssiger zweikomponentiger (binärer) Lösungen und ihrer Dämpfe.

Die wichtigsten Gesetze für zweikomponentige Systeme wurden von D. P. KONO-WALOW abgeleitet (vgl. Aufgabe 113).

Aufgaben

97. Aus der Forderung, daß die freie Enthalpie minimal sein muß, sind Bedingungen für das Gleichgewicht von zwei Phasen abzuleiten.

98. In einem adiabatisch abgeschlossenen Zylinder befinde sich ein ideales Gas, das über einen Kolben dem konstanten äußeren Druck p_0 unterworfen wird. Man berechne die Variationen δS und $\delta^2 S$ der Entropie und zeige, daß die Entropie im Gleichgewicht tatsächlich maximal ist.

99. Man beweise, daß in einem System mit $S = \text{const}$ und $p = \text{const}$ bei minimaler Enthalpie H und in einem System mit $S = \text{const}$ und $V = \text{const}$ bei minimaler innerer Energie U stets Gleichgewicht herrscht.

100. Es ist zu zeigen, daß das Gleichgewicht zwischen Strahlen, die von verschiedenen Körpern emittiert wurden, in einem Hohlraum mit spiegelnden Wänden instabil ist und daß die Gleichgewichtsstrahlung ein System von Strahlen darstellt, die sich im stabilen Gleichgewicht befinden und gleiche Temperatur besitzen.

101. Wie lauten die Bedingungen für das Gleichgewicht in einem System, das sich in einem äußeren Feld befindet?

102. Die Bedingungen (7.27) für die Stabilität des Gleichgewichts wurden für einen kleinen Teil eines großen Systems abgeleitet. Wann gelten diese Bedingungen für das Gesamtsystem?

103. Man bestimme die speziellen Stabilitätsbedingungen für ein homogenes System mit konstanter Temperatur und konstantem Druck auf Grund der allgemeinen Stabilitätsbedingung $\delta^2 Z > 0$ für ein solches System.

104. Der Zustand eines Magnetikums möge *a*) durch $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ und *b*) durch $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{M}$ charakterisiert werden. Im Falle *a*) gilt

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi} H\,\mathrm{d}B \qquad (A)$$

und im Falle *b*)

$$\mathrm{d}U' = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + H\,\mathrm{d}M \qquad (B)$$

mit

$$U' = U - \frac{H^2}{8\pi}.$$

Die Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichts lautet $(\partial A/\partial a)_T < 0$ [vgl. (7.27')]. Für ein Magnetikum besitzt sie im Falle *a*) ($a = B$, $A = -H/4\pi$) die Form $(\partial H/\partial B)_T = 1/\mu > 0$, die der experimentellen Erfahrung entspricht. Im Falle *b*) ($a = M$, $A = -H$) ergibt sich $(\partial H/\partial M)_T = 1/\varkappa > 0$ im Widerspruch zum Experiment, das die thermodynamische Stabilität von Diamagnetika zeigt, obgleich für solche Stoffe $\varkappa < 0$ gilt. Worin besteht der Grund für diesen Widerspruch?

105. Gleichgewichtssysteme besitzen die Eigenschaft, einem äußeren Zwang durch geeignete Zustandsänderungen auszuweichen (LE CHATELIER-BRAUNsches Prinzip). Man leite dieses Prinzip aus der Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichts ab und gebe Fälle an, in denen es anwendbar ist.

106. Es soll gezeigt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstante durch die VAN'T HOFFsche Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_p}{RT^2}$$

bestimmt wird, wobei Q_p die Wärmetönung der Reaktion bei konstantem Druck bedeutet.

107. Man beweise, daß die Druckabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten aus der Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

folgt. ΔV bezeichnet die Volumenzunahme des Gemisches aus den reagierenden Stoffen.

108. In der Reaktion

$$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

zur Erzeugung von gasförmigem Wasserstoff tritt bei $T = 1259$ °K Gleichgewicht ein. Dabei liegt die folgende molekulare Zusammensetzung vor: $m_{CO_2} = 0{,}7$ Mol, $m_{CO} = 9{,}46$ Mol, $m_{H_2O} = 80{,}38$ Mol. Man bestimme die Massenwirkungskonstante K_p.

109. Bei der Bildung von Jodwasserstoff durch die Reaktion

$$H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2\,HJ$$

wird für $T = 717$ °K das Gleichgewicht erreicht. Aus den Anfangswerten $m_{J_2} = 2{,}94$ Mol und $m_{H_2} = 8{,}1$ Mol ist die Anzahl der HJ-Mole im Gleichgewicht zu berechnen. Die Massenwirkungskonstante der Reaktion bei $T = 717$ °K ist bekannt: $K_p = K_c = 0{,}01984$.

110. Wie lautet die Bedingung für das Gleichgewicht eines zweiphasigen Systems aus verschiedenen Stoffen?

111. Mit Hilfe der Gibbsschen Phasenregel ist die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade für folgende Systeme zu bestimmen:

a) Lösung von KCl und NaCl in Wasser bei Anwesenheit der Kristalle und Dämpfe der beiden Salze;

b) Lösung von KCl und NaCl bei Anwesenheit von Eis sowie der Kristalle und Dämpfe beider Salze.

112. Die Gibbssche Phasenregel wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß jede Komponente in allen Phasen vorliegt. Wie ändert sie sich, wenn nicht alle Komponenten in jeder Phase auftreten?

113. Mit Hilfe der Grundgleichung (7.49) für die Theorie des Gleichgewichts zweikomponentiger Systeme untersuche man ein zweiphasiges System aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten und ihren Dämpfen und leite die Konowalowschen Regeln ab: Der Dampfdruck eines Gemisches wächst, wenn die Konzentration der flüchtigeren Komponente erhöht wird (*erste* Konowalow*sche Regel*). Ist ein zweiphasiges binäres Gemisch so beschaffen, daß seine Dampfdruckkurve ein Maximum oder Minimum besitzt, so haben Flüssigkeit und Dampf dort gleiche Zusammensetzung (*zweite* Konowalow*sche Regel*).

8. Oberflächenerscheinungen

Bisher betrachteten wir koexistierende Phasen eines heterogenen Systems, ohne die Eigenschaften ihrer Grenzflächen und deren Einfluß auf das Gleichgewicht zu berücksichtigen. Wir setzten voraus, daß die Energie U oder die freie Energie F eines aus zwei oder mehr Phasen bestehenden Systems gleich der Summe der Energien oder freien Energien der einzelnen Phasen ist. Dabei wurde jede Phase einschließlich der Grenzfläche als homogen angesehen; die Größen U und F waren demgemäß den Massen proportional.

Die Moleküle einer Phasenrandschicht, deren Dicke größenordnungsmäßig gleich der Reichweite der intermolekularen Kräfte (10^{-7} cm) ist, wechselwirken nicht nur mit den Molekülen der eigenen, sondern auch mit denen einer fremden, physikalisch andersgearteten Phase. Energie und freie Energie eines heterogenen Systems sind also keine additiven Funktionen.

Da jedoch Oberfläche und Volumen eines Systems proportional der zweiten bzw. dritten Potenz seiner linearen Ausdehnung zunehmen, können bei großen Systemen die Oberflächen- gegen die Volumeneffekte vernachlässigt und die Energien als additive Funktionen (d. h. als der Masse des Systems proportional) betrachtet werden. Das haben wir bisher getan. Dagegen besitzt ein System von schwammartiger Struktur eine ausgedehnte Oberfläche, so daß die Vernachlässigung der Oberflächeneffekte unter Umständen zu bedeutenden Fehlern führt. Besonders wichtig sind diese Effekte bei der Untersuchung der Phasenumwandlungen (s. Kap. 9).

Im folgenden betrachten wir den Einfluß der Oberflächeneffekte auf das Phasengleichgewicht und die Bildung neuer Phasen.

8.1. Oberflächenspannung und -druck

Die Thermodynamik der Oberflächenerscheinungen wurde von Gibbs entwickelt, der die Randschicht als neue „Oberflächenphase" betrachtete, die sich von der „Volumenphase" dadurch unterscheidet, daß ihre Dicke sehr klein gegen ihre Abmessungen in den beiden anderen Dimensionen und im Grenzfall gleich dem Durchmesser eines Moleküls ist. Diese Vorstellung macht es möglich, die allgemeinen Gleichungen des heterogenen Gleichgewichts auf die Oberflächenphase anzuwenden.

Gegeben sei eine Phase mit relativ großen Abmessungen, die jedenfalls bedeutend größer als die Reichweite der molekularen Wechselwirkung sein sollen. Zur Vereinfachung wird die Randschicht endlicher Dicke durch eine idealisierte, unendlich dünne Trennfläche, die wir kurz als Oberfläche bezeichnen, ersetzt. Die Größe Σ der Phasenoberfläche dient neben dem Volumen V als neuer Parameter zur Charakterisierung des Zustandes eines Systems. Eine Vergrößerung der Oberfläche bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen ist mit einem Arbeitsaufwand verbunden, da neue Teilchen aus dem Inneren der Phase an die Oberfläche gebracht werden, d. h., gegen die Kräfte zwischen den Molekülen Arbeit zu leisten ist.

Wir bezeichnen die dem Parameter Σ zugeordnete verallgemeinerte Kraft mit σ. Bei $T = \text{const}$ und $V = \text{const}$ ist die zur Vergrößerung der Oberfläche um $\mathrm{d}\Sigma$ aufzuwendende Arbeit

$$\delta W = -\,\mathrm{d}F_\Sigma = -\,\sigma\,\mathrm{d}\Sigma.$$

Die Größe σ, die das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen charakterisiert, wird bekanntlich als *Oberflächenspannung* bezeichnet. Sie ist gleich der Oberflächenkraft je Längeneinheit oder gleich der freien Energie je Oberflächeneinheit:

$$\sigma = \frac{\mathrm{d}F_\Sigma}{\mathrm{d}\Sigma}.$$

Die Oberflächenenergie ist offenbar

$$U_\Sigma = F_\Sigma - T\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T} = \sigma\,\Sigma - T\Sigma\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{V,\,\Sigma} = \Sigma\left(\sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right). \tag{8.1}$$

Wir untersuchen nun das Gleichgewicht in einem System, das aus zwei durch eine Grenzfläche voneinander getrennten Phasen besteht. Wie wir sahen, gelten unter Vernachlässigung der Oberflächenerscheinungen für zwei Phasen desselben Stoffes folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu''. \tag{8.2}$$

Analog zu den Überlegungen, die auf (8.2) führten, erhält man unter Berücksichtigung der Oberflächenerscheinungen im betrachteten Fall die Gleichgewichtsbedingungen

$$T' = T'', \quad \mu' = \mu'',$$

während die Gleichung $p' = p''$ nicht mehr gilt, weil die Oberflächenspannung berücksichtigt werden muß. Im Gleichgewicht sind die Drücke der beiden Phasen im allgemeinen verschieden. Wir suchen die Bedingung dafür, daß in einem aus Flüssigkeit (Index $'$) und Dampf (Index $''$) bestehenden System mechanisches Gleichgewicht besteht. Dabei gehen wir von der Bedingung aus, daß die freie Energie für $T = \text{const}$ und $V = \text{const}$ minimal sein muß.

Das Differential der freien Energie eines Systems, das aus einer flüssigen und einer dampfförmigen Phase sowie der Trennfläche zwischen ihnen besteht, ist bei gleichen Temperaturen bzw. chemischen Potentialen für Flüssigkeit und Dampf

$$\mathrm{d}F = -\,p'\mathrm{d}V' - p''\,\mathrm{d}V'' + \sigma\,\mathrm{d}\Sigma. \tag{8.3}$$

Im Gleichgewicht gilt $\mathrm{d}F = 0$, d. h.

$$\sigma\,\mathrm{d}\Sigma - p'\,\mathrm{d}V - p''\,\mathrm{d}V'' = 0,$$

und wegen $V' + V'' = V = \text{const}$ folgt

$$p' = p'' + \sigma\frac{\partial\Sigma}{\partial V'}. \tag{8.4}$$

Die Größe $\mathrm{d}\Sigma/\mathrm{d}V'$ bestimmt die Krümmung der Trennfläche. Besitzt diese die Form einer Kugeloberfläche, so gilt

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\mathrm{d}V'} = \frac{\mathrm{d}(4\pi r^2)}{\mathrm{d}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}$$

(r wird positiv gerechnet, wenn sich die Trennfläche in die Phase mit dem Index $'$ hineinwölbt). Im allgemeinen Fall ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\mathrm{d}V'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

wobei r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Trennfläche bedeuten. Bei Gleichgewicht zwischen einem kugelförmigen Tropfen und seinem Dampf sind der Druck p' der Flüssigkeit und der Dampfdruck p'' durch die Beziehung

$$p' - p'' = \frac{2\sigma}{r} \tag{8.5}$$

bzw.

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r}$$

verknüpft. Der Druck erleidet also auf der Trennfläche zwischen den beiden Phasen den Sprung $2\,\sigma/r$. Die Größe $\sigma(1/r_1 + 1/r_2)$ (bzw. $2\,\sigma/r$ im Falle einer Kugeloberfläche) heißt *Oberflächen-* oder LAPLACE*scher Druck*. Ist die Trennfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf eben ($r \to \infty$), so verschwindet der LAPLACEsche Druck, und die Bedingung für das mechanische Gleichgewicht stimmt mit der Forderung

$$p' = p''$$

überein, die sich ohne Berücksichtigung der Oberflächenerscheinungen ergibt.

8.2. Gleichgewichtsform eines Kristalls. WULFFsches Theorem

Wir betrachten einen Kristall, der sich mit seiner Umgebung (gesättigter Dampf oder Schmelze) im Gleichgewicht befindet. Da eine Trennfläche vorhanden ist, sind die Drücke im Kristall und in der Umgebung nicht gleich, sondern durch eine Beziehung der Art (8.5) verknüpft, die im Jahre 1895 von dem russischen Physiker J. W. WULFF abgeleitet wurde und zum WULFFschen Theorem über die gegenseitige Lage der Kristallflächen im Gleichgewicht führt. Analog zu (8.5) erhält man das WULFFsche Theorem leicht aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung

$$\delta F = 0, \qquad \delta^2 F > 0 \tag{8.6}$$

für ein System mit $T = \text{const}$ und $V = \text{const}$.

Wir betrachten einen Einkristall (erste Phase) in der Umgebung seines gesättigten Dampfes oder seiner Schmelze (zweite Phase) und wollen unter Berücksichtigung der Trennfläche mit Hilfe von (8.6) eine Bedingung für das mechanische

Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen aufstellen. Dabei setzen wir die Forderung, daß im Gleichgewicht die Temperaturen und chemischen Potentiale in beiden Phasen übereinstimmen müssen, als bekannt voraus. (Sie ergibt sich ebenfalls aus (8.6), soll hier aber nicht abgeleitet werden.)

Sind die Temperaturen und chemischen Potentiale in beiden Phasen gleich, so erhält man für das aus Kristall, Schmelze und Trennfläche bestehende System folgendes Differential der freien Energie:

$$\mathrm{d}F = -p_1\,\mathrm{d}V_1 - p_2\,\mathrm{d}V_2 + \sum_i \sigma_i\,\mathrm{d}\Sigma_i. \tag{8.7}$$

Dabei sind Σ_i der Inhalt und σ_i die spezifische Oberflächenenergie der i-ten Kristallfläche.[1]) Im Gleichgewicht gilt $\mathrm{d}F = 0$, d. h.

$$\sum_i \sigma_i\,\mathrm{d}\Sigma_i - p_1\,\mathrm{d}V_1 - p_2\,\mathrm{d}V_2 = 0,$$

und wegen $V_1 + V_2 = V = \text{const}$ folgt

$$\sum_i \sigma_i\,\mathrm{d}\Sigma_i - (p_1 - p_2)\,\mathrm{d}V_1 = 0. \tag{8.8}$$

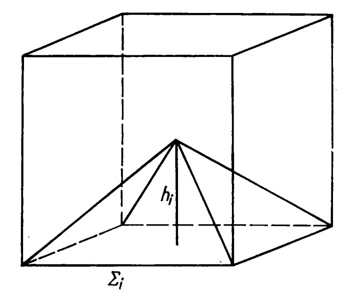


Abb. 29

Wir zerlegen den Kristall nun so in Pyramiden (Abb. 29), daß ihre Grundflächen mit den Kristallflächen Σ_i identisch sind und ihre Seitenkanten im Kristallzentrum zusammenlaufen (h_i ist die Höhe der i-ten Pyramide). Es gilt

$$V_1 = \frac{1}{3}\sum_i \Sigma_i h_i$$

und

$$\mathrm{d}V_1 = \frac{1}{3}\sum_i (\Sigma_i\,\mathrm{d}h_i + h_i\,\mathrm{d}\Sigma_i). \tag{8.9}$$

Andererseits ist jede Volumenänderung unter Vernachlässigung von Größen, die klein von zweiter Ordnung sind, gleich der Summe der Produkte aus den Kristallflächeninhalten Σ_i und den Höhenänderungen $\mathrm{d}h_i$:

$$\mathrm{d}V_1 = \sum_i \Sigma_i\,\mathrm{d}h_i. \tag{8.10}$$

---

[1]) In Analogie zum Fall einer Flüssigkeit bezeichnet man σ_i auch kurz als Oberflächenspannung. Man muß jedoch berücksichtigen, daß σ_i eine andere Bedeutung als die entsprechende Größe für eine Flüssigkeit hat, weil die Bildung einer neuen Oberfläche im Falle eines Kristalls im allgemeinen mit einer Volumendeformation verbunden ist.

Durch Vergleich von (8.9) mit (8.10) ergibt sich

$$\sum_i \Sigma_i \, \mathrm{d}h_i = \frac{1}{2} \sum_i h_i \, \mathrm{d}\Sigma_i$$

und folglich

$$\mathrm{d}V_1 = \sum_i \Sigma_i \, \mathrm{d}h_i = \frac{1}{2} \sum_i h_i \, \mathrm{d}\Sigma_i . \tag{8.11}$$

Setzt man (8.11) in (8.8) ein, so hat man

$$\sum_i \left[\sigma_i - \frac{1}{2} (p_1 - p_2) \, h_i\right] \mathrm{d}\Sigma_i = 0 . \tag{8.12}$$

Da die Änderungen $\mathrm{d}\Sigma_i$ voneinander unabhängig sind, erhält man aus (8.12) die folgenden Bedingungen für mechanisches Gleichgewicht:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma_i}{h_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n) . \tag{8.13}$$

Diese Bedingungen sind der Beziehung (8.5) ähnlich. In Analogie zum LAPLACEschen Druck wird die Größe $2\,\sigma_i/h_i$ als WULFFscher Kristallflächendruck bezeichnet.

Die Differenz $p_1 - p_2$ ist für alle Kristallflächen gleich. Wäre das nicht der Fall, so könnte sich der Kristall nicht in Ruhe befinden. Aus (8.13) folgt daher, daß die Kristallform im Gleichgewicht durch die Beziehungen

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \ldots = \frac{\sigma_n}{h_n} = \text{const} = W$$

oder

$$h_1 : h_2 : h_3 : \ldots : h_n = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \ldots : \sigma_n \tag{8.14}$$

bestimmt wird. Die Gl. (8.14) enthält das WULFF*sche Theorem, nach dem sich die Abstände der Randflächen vom Mittelpunkt im Gleichgewicht wie ihre spezifischen freien Oberflächenenergien verhalten.*

Gilt $\sigma_i/h_i > W$, so wird die entsprechende Kristallfläche verdampfen oder schmelzen, während sie bei $\sigma_i/h_i < W$ anwachsen muß. Die Wachstumsgeschwindigkeiten u_i des Kristalls in Richtung der Normalen der i-ten Randfläche ist dabei deren spezifischer freier Oberflächenenergie σ_i proportional:

$$u_i = \frac{h_i}{t}, \quad h_i = \frac{\sigma_i}{W} \quad \text{und} \quad u_i \sim \sigma_i .$$

8.3. Rolle der Oberflächenspannung bei der Bildung einer neuen Phase. Keime

Wir hatten gesehen, daß die chemischen Potentiale zweier verschiedener Phasen desselben Stoffes im Gleichgewicht übereinstimmen müssen:

$$\mu_1(T, p_1) = \mu_2(T, p_2) .$$

Bei einer Temperatur- oder Druckänderung wird das chemische Potential der einen Phase (etwa der Flüssigkeit) größer als das der anderen (z. B. des Dampfes). Das hat zur Folge, daß eine Phasenumwandlung (im betrachteten Fall eine Verdampfung) stattfindet. Zum Beispiel siedet Wasser bei Atmosphärendruck, sobald seine Temperatur 100 °C erreicht hat. In diesem Punkt ist sein chemisches Potential, das mit steigender Temperatur zunimmt, gleich dem des Dampfes.

Bekanntlich kann eine gereinigte Flüssigkeit überhitzt, d. h. auf Temperaturen gebracht werden, die bedeutend über der Siedetemperatur liegen, ohne daß eine Phasenumwandlung eintritt. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei anderen Phasenumwandlungen erster Art[1]) zu beobachten. In reinem Dampf erfolgt die Kondensation ebenso verzögert (unterkühlter Dampf) wie die Kristallisation in reinen Lösungen (Übersättigung).

In einem gewissen Temperatur- und Druckintervall kann eine Phase existieren, deren chemisches Potential nicht minimal ist. Ein solcher Zustand ist instabil; im Laufe der Zeit geht das System in den stabilen Zustand mit dem kleinsten chemischen Potential über. Diesem Übergang ist jedoch die folgende Tendenz entgegengerichtet. Die freie Oberflächenenergie F_Σ, die proportional R^2 ist, wächst für kleine Tropfen schneller an, als der volumenabhängige (zu R^3 proportionale) Anteil der freien Energie abnimmt. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist das Wachsen kleiner Tropfen also insofern ungünstig, als es eine Zunahme der freien Energie zur Folge hat, wodurch die Kondensation verhindert wird. Im Falle großer Tropfen nimmt dagegen der volumenabhängige Anteil von einem bestimmten Wert $R = R_{kr}$ an schneller ab, als der Oberflächenterm zunimmt, so daß eine Kondensation möglich ist. Ein durch Fluktuationen entstehender Tropfen dieser Art wird größer werden.

In jeder metastabilen Phase gibt es eine bestimmte minimale Abmessung, die eine durch Schwankungen erzeugte Anhäufung der neuen Phase besitzen muß, um stabiler als die alte zu sein. Eine solche Anhäufung von kleinerer Ausdehnung ist weniger stabil als die alte Phase und muß daher wieder verschwinden. Anhäufungen einer neuen Phase, die die oben angegebene minimale Abmessung besitzen, bezeichnet man als *Keime*.

Wir berechnen nun den kritischen Radius eines Tropfens, bei dem die Phasenumwandlung einsetzt. Dazu nehmen wir an, daß sich in der alten Phase durch Fluktuationen ein tropfenförmiger Herd der neuen Phase (z. B. in Dampf ein Flüssigkeitstropfen mit dem Radius R) gebildet hat. Im allgemeinen Fall gilt $Z = F + Aa$ und $\Delta F = \Delta Z - \Delta(Aa)$. Hieraus folgt mit $A = -\sigma$, $a = \Sigma$, daß die Änderung der freien Energie des Systems bei der Tropfenbildung

$$\Delta F = (\mu_2 - \mu_1)N + \sigma\,\Sigma \tag{8.15}$$

ist. Dabei bedeuten μ_1 das chemische Potential der alten Phase (Dampf), μ_2 das chemische Potential der neuen Phase (Tropfen), N und Σ die Teilchenzahl bzw. die Oberfläche der neuen Phase und σ die Oberflächenspannung.

Die Größen N und Σ hängen auf Grund der Beziehungen

$$\Sigma = 4\pi R^2, \quad N = \frac{4\pi\, R^3}{3 v_2}$$

---

[1]) Unter Phasenumwandlungen erster Art versteht man solche, die mit Wärmeaufnahme oder -abgabe verbunden sind (Schmelzen, Sieden usw.) (s. Kap. 9).

vom Tropfenradius ab. Mit v_2 wurde das Volumen je Teilchen in der neuen Phase bezeichnet. Es gilt also

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3} (\mu_2 - \mu_1) \frac{R^3}{v_2} + 4\pi R^2 \sigma. \tag{8.16}$$

Wie man daraus ersieht, bestehen die beiden Möglichkeiten $\mu_2 > \mu_1$ und $\mu_2 < \mu_1$.

Im ersten Fall ($\mu_2 > \mu_1$) ist die neue Phase weniger stabil als die alte. Das Auftreten von Flüssigkeitstropfen im Dampf (oder von Bläschen in einer Flüssigkeit) hat zur Folge, daß ΔF für alle Werte von R zunimmt (Abb. 30). Die Bildung der neuen Phase ist also thermodynamisch ungünstig. Selbst wenn im Dampf durch

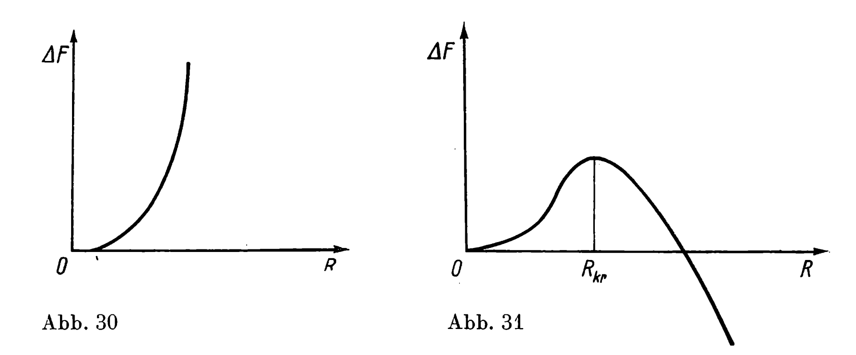


Abb. 30

Abb. 31

Fluktuationen Tropfen entstehen, müssen sie sofort wieder verschwinden. Im zweiten Fall ($\mu_2 < \mu_1$) ist die neue Phase (für große R) thermodynamisch günstiger als die erste. Bei $R < R_{\text{kr}}$ wird ΔF mit wachsenden Abmessungen der Fluktuationen zunehmen, d. h., kleine Fluktuationen der neuen Phase sind instabil (Abb. 31). Wie bereits festgestellt wurde, wird diese Instabilität dadurch hervorgerufen, daß der zweite Term im Ausdruck für ΔF bei kleinen R mit wachsendem R stärker zunimmt, als der erste abfällt.

Die Abmessung eines Keims ergibt sich aus der Forderung, daß die Änderung ΔF der freien Energie maximal sein muß (das ist eine Bedingung für die Instabilität des Gleichgewichts):

$$\left.\frac{\partial(\Delta F)}{\partial R}\right|_{R = R_{\text{kr}}} = 0$$

oder

$$4\pi \frac{\mu_2 - \mu_1}{v^2} R_{\text{kr}}^2 + 8\pi \sigma R_{\text{kr}} = 0.$$

Daraus folgt

$$R_{\text{kr}} = \frac{2\sigma v_2}{\mu_1 - \mu_2}. \tag{8.17}$$

Wie man sieht, ist der kritische Radius eines Keimes der Oberflächenspannung proportional. Je stärker der Dampf übersättigt, d. h. je größer $\mu_1 - \mu_2$ ist, desto kleiner wird der kritische Radius, d. h., desto schneller beginnt die Kondensation.

Bei anderen Phasenumwandlungen erster Art liegt eine ähnliche Situation vor. Dampfbläschen bzw. Kristallisationskeime spielen beim Sieden einer Flüssigkeit bzw. bei der Kristallisation die Rolle von auslösenden Faktoren. Diese Funktion können aber auch Teilchen eines fremden Stoffes (Verunreinigungen) übernehmen.

8.4. Gibbssche Gleichung für die Adsorption. Oberflächenaktive Stoffe

Im Falle heterogener Gleichgewichtssysteme beobachtet man, daß sich die Konzentration der Komponenten in der Umgebung der Trennfläche ändert. Gase haben die Tendenz, an festen Flächen zu kondensieren. Auch gelöste Stoffe sammeln sich in solchen Gebieten an. Diese Erscheinungen resultieren aus dem Bestreben der freien Oberflächenenergie, möglichst kleine Werte anzunehmen. In einer Oberflächenschicht ändert sich die Konzentration so, daß die freie Oberflächenenergie kleiner wird.

Man bezeichnet die Konzentrationsänderung auf der Grenzfläche als *Adsorption*. Sie ist *positiv* (bzw. *negativ*), wenn die Konzentration des gelösten Stoffes an der Oberfläche kleiner (bzw. größer) als in der Lösung ist.

Wir suchen einen Zusammenhang zwischen der Stärke der Adsorption und der Oberflächenspannung.

Dem Vorgehen von Gibbs folgend, betrachten wir die Oberflächenschicht als neue Phase. Die i-te Komponente sei in ihr mit dem Teilchenzahlüberschuß N_i vertreten. Bei unendlich kleiner Zunahme der Oberfläche Σ und der Zahlen N_i (bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen) ändert sich die freie Energie der Phase um

$$\mathrm{d}F = \sigma\,\mathrm{d}\Sigma + \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i. \tag{8.18}$$

Daraus folgt

$$\mathrm{d}\Big(F - \sum_i \mu_i N_i\Big) = \sigma\,\mathrm{d}\Sigma - \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i. \tag{8.19}$$

Da auf der linken Seite dieser Gleichung ein vollständiges Differential steht, ergibt sich

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_i}\right)_\Sigma = -\left(\frac{\partial N_i}{\partial\Sigma}\right)_{\mu_i}. \tag{8.20}$$

Die Größe

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial N_i}{\partial\Sigma}\right)_{T,\,V,\,\mu} = \frac{N_i}{\Sigma} \tag{8.21}$$

ist gleich dem Teilchenzahlüberschuß der i-ten Komponente je Flächeneinheit (Stärke der Adsorption für die i-te Komponente). Es gilt also

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_i}\right)_\Sigma. \tag{8.22}$$

Diese Gleichung drückt die Stärke der Adsorption eines Stoffes durch die Ableitung der Oberflächenspannung nach seinem chemischen Potential aus und wird als GIBBS*sches Adsorptionsgesetz* bezeichnet.

Im Falle einer idealen Lösung, in dem das chemische Potential nach (7.31)

$$\mu_i = \mu_0 + kT \ln c_i \quad \text{und} \quad d\mu_i = kT \frac{dc_i}{c_i}$$

ist, lautet die GIBBSsche Gleichung[1])

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{kT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_i}\right) \tag{8.23}$$

oder

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_i}\right). \tag{8.24}$$

Die letzte Gleichung zeigt, daß sich in der Oberflächenschicht vorzugsweise diejenigen Stoffe ansammeln, deren Anwesenheit die Oberflächenspannung herabsetzt ($\Gamma_i > 0$ bei $\partial\sigma/\partial c_i < 0$). Solche Substanzen verkleinern durch ihr Vorhandensein die freie Energie der Oberflächenschicht. Da das für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts vom thermodynamischen Standpunkt günstig ist, erfolgt eine positive Adsorption (oberflächenaktive Stoffe). Dagegen haben Substanzen, deren Vorhandensein eine Erhöhung der Oberflächenspannung hervorruft ($\partial\sigma/\partial c_i > 0$), die Tendenz, aus der Oberflächenschicht auszuscheiden ($\Gamma_i < 0$, negative Adsorption).

Man findet, daß sich die Eigenschaften eines Körpers beträchtlich ändern, wenn man kleine Mengen oberflächenaktiver Stoffe zusetzt. Diese Tatsache ist für Anwendungen in der Metallurgie und Elektronik sehr wichtig. So wird die Haltbarkeit von Metallen durch kleine Zusätze oberflächenaktiver Stoffe verbessert. Die Elektronenaustrittsarbeit eines Metalles hängt von seiner Oberflächenbeschaffenheit ab und kann durch Zusatz oberflächenaktiver Stoffe stark herabgesetzt werden. Das ist z. B. für den Photoeffekt besonders wichtig.

In letzter Zeit werden oberflächenaktive Stoffe oft auch bei der Erdölgewinnung angewandt. Es ist bekannt, daß die von einer Erdölquelle gelieferte Ölmenge bei Bewässerung abnimmt. Das hängt damit zusammen, daß die Wassertröpfchen in den Verengungen der kapillarförmigen Kanäle des Gesteins festgehalten werden. Der Widerstand dieser Tröpfchen ist der Oberflächenspannung proportional und kann sehr groß sein. Er muß durch das aufsteigende Erdöl überwunden werden. Der Druck in der ölhaltigen Schicht reicht dazu bei weitem nicht aus. Die Erdölgewinnung wird bedeutend verbilligt, wenn man die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen Wasser und Erdöl mit Hilfe oberflächenaktiver Stoffe verringert. Auch beim Auswaschen von Sandpfropfen aus Erdölquellen werden oberflächenaktive Substanzen verwendet.

---

[1]) In (8.24) wird die Adsorptionsstärke nicht wie in (8.23) durch die Teilchenzahl der i-ten Komponente je Flächeneinheit, sondern durch die Molzahl der i-ten Komponente dargestellt.

Aufgaben

114. Wie hängt der Dampfdruck über einem Tropfen von dessen Radius ab?

115. Man zeige, daß ein sehr kleiner geladener Tropfen nicht nur in gesättigtem, sondern auch in ungesättigtem Dampf wächst. (Diese Tatsache wird in der WILSONschen Nebelkammer bei der Beobachtung von Spuren schneller geladener Teilchen ausgenutzt.)

116. Analog dem GIBBSschen Adsorptionsgesetz ist der Zusammenhang zwischen der elektrischen Oberflächenladung einer elektrolytischen Lösung je Flächeneinheit und ihrer Oberflächenspannung zu bestimmen.

9. Phasenumwandlungen und kritische Erscheinungen

Bei Zustandsänderungen in einem heterogenen Gleichgewichtssystem können *Phasenumwandlungen* stattfinden. So ist es z. B. möglich, daß eine Flüssigkeit in Dampf, eine Kristallform in eine andere, ein normaler in einen Supraleiter, ein Ferro- in ein Paramagnetikum übergehen usw.

Für die praktische Anwendung am interessantesten sind Phasenumwandlungen in ein- und zweikomponentigen Systemen. Wir betrachten hier nur Phasenumwandlungen in einkomponentigen heterogenen Systemen.

Die chemischen Potentiale und Temperaturen der Phasen stimmen im Gleichgewicht und folglich auch bei Phasenumwandlungen stets miteinander überein. Einige andere thermische und kalorische Größen (oder die ihnen entsprechenden Ableitungen der freien Enthalpie oder des chemischen Potentials) erleiden bei Phasenumwandlungen im allgemeinen Sprünge.

Die Art einer Phasenumwandlung wird nach EHRENFEST durch die Ordnung derjenigen Ableitungen der freien Enthalpie bestimmt, die im Umwandlungspunkt *endliche* Sprünge erleiden. Man spricht von Phasenumwandlungen erster Art, wenn sich die ersten Ableitungen der freien Enthalpie, d. h. das Volumen $V = (\partial Z/\partial p)_T$ und die Entropie $S = -(\partial Z/\partial T)_p$, im Umwandlungspunkt sprunghaft ändern. Sind die ersten Ableitungen von Z noch stetig, während die zweiten — spezifische Wärme $C_p = -T(\partial^2 Z/\partial T^2)_p$, Kompressibilität $\beta = -(\partial^2 Z/\partial p^2)_T/V_0$, Ausdehnungskoeffizient $\alpha = (\partial^2 Z/\partial T\,\partial p)/V_0$ — Sprünge erfahren, so liegen Phasenumwandlungen zweiter Art vor usw.

Diese Definition zeigt, daß Phasenumwandlungen erster Art mit einer Aufnahme (oder Abgabe) der latenten Wärme $Q = T(S'' - S')$ verbunden sind, während bei Phasenumwandlungen zweiter Art weder Wärme- noch Volumeneffekte auftreten.

Bisher kennt man Phasenumwandlungen erster Art (Schmelzen, Verdampfen, Übergang von einer Kristallform in eine andere usw.) und zweiter Art (Übergang vom Normal- zum Supraleiter, Übergang des Eisens vom Ferro- zum Paramagnetikum im CURIE-Punkt usw.). Phasenumwandlungen höherer (z. B. dritter) Art sind nach Thermodynamik und Statistik grundsätzlich möglich, aber äußerst unwahrscheinlich. Sie konnten experimentell noch nicht nachgewiesen werden.

Den Phasenumwandlungen verschiedener Arten ist die Eigenschaft gemeinsam, daß die Temperaturabhängigkeit einer Reihe von charakteristischen Größen (spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient, Wärmeinhalt usw.) bei Annäherung an den Umwandlungspunkt starke Anomalien aufweist. Dabei ist der Charakter solcher Anomalien für die Phasenumwandlungen der verschiedenen Arten völlig unterschiedlich. Ihre speziellen Formen können nicht mit Hilfe der Thermodynamik erklärt werden. Die Frage nach der Natur der anomalen Erscheinungen in der Nähe des Schmelzpunktes befindet sich zur Zeit im Stadium der Lösung.

Die experimentelle Untersuchung der Phasenumwandlungen ist relativ kompliziert. Insbesondere treten Schwierigkeiten bei der Definition der Enthalpie- und Entropiemessung auf. Sie hängen mit dem Schmelzvorgang zusammen, der sich über ein endliches Temperaturintervall hinzieht („Vorschmelzen“). Die ersten Versuche einer theoretischen Erklärung des Vorschmelzens und der beim Schmel-

zen auftretenden Anomalien (die spezifische Wärme C_p und der thermische Ausdehnungskoeffizient nehmen bei einer Reihe von Körpern in einem Temperaturintervall von 3 ··· 5 grd Länge in der Umgebung des Schmelzpunktes um das 10- bis 20fache zu) beruhten auf der Annahme, daß dafür der Einfluß von Verunreinigungen verantwortlich ist. Eine Reihe von Experimenten widerspricht jedoch dieser Vorstellung. Wird z. B. Paraffin (im geschmolzenen Zustand) mit verschiedenen Zusätzen „verunreinigt“, so beobachtet man keinerlei Abweichungen der spezifischen Wärme und anderer Größen von ihren Werten für das reine Paraffin.

J. I. Frenkel ging deshalb von der „Theorie der Verunreinigungen“ ab und erklärte 1939 das Vorschmelzen auf Grund der von ihm geschaffenen Theorie der heterophasigen Fluktuationen.[1]) Nach dieser Theorie ist in der Nähe des Schmelzpunktes eine feste Zahl von Keimen der flüssigen Phase vorhanden. Der Kristall wird zu einem dispersen System mit stark vergrößerter Oberfläche, wodurch seine charakteristischen Eigenschaften im wesentlichen bestimmt werden. Theoretisch wurde gezeigt, daß die durch Verunreinigungen hervorgerufenen Erscheinungen quantitativ keineswegs mit den beobachteten Anomalien übereinstimmen. Andererseits ergaben experimentelle Untersuchungen [20], daß die spezifische Wärme C_p in der Umgebung des Schmelzpunktes bei reinem Quecksilber keine Anomalie zeigt, während bei verunreinigtem Quecksilber extreme Anomalien auftreten. Dieser scheinbare Widerspruch (einerseits können die Anomalien nicht mit Hilfe der Verunreinigungen erklärt werden, während andererseits ohne Verunreinigungen keine Anomalien existieren) verschwindet, wenn man annimmt, daß die Verunreinigungen den Fluktuationsprozeß nur auslösen und als Zentren der Keimbildung fungieren, ähnlich wie die Verunreinigungen, elektrischen Ladungen und sonstigen Inhomogenitäten in einer unterkühlten Flüssigkeit, die dort als Kristallisationskeime dienen [21]. Bei Stoffen mit kleiner Schmelzwärme ist die auslösende Rolle der Verunreinigungen für das Vorschmelzen und die Anomalien besonders wichtig.

Die thermodynamische Theorie der Phasenumwandlungen berücksichtigt die Rolle der Fluktuationen und Oberflächeneffekte, die eine Reihe wichtiger Besonderheiten zur Folge haben, nur qualitativ.

9.1. Phasenumwandlungen erster Art. Clausius-Clapeyronsche Gleichung

1. Die Untersuchung der Phasenumwandlungen erster Art beruht auf der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, die aus der Bedingung folgt, daß die chemischen Potentiale zweier miteinander im Gleichgewicht stehender Phasen übereinstimmen müssen:

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p). \tag{9.1}$$

Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der Umwandlungswärme, dem Sprung des spezifischen Volumens im Umwandlungspunkt und der Steigung der Phasengleichgewichtskurve her.

---

[1]) Fluktuationen, die zum Übergang eines Molekülkomplexes in eine andere Phase führen, nennt man heterophasig. Dagegen bezeichnet man Fluktuationen, bei denen ein Molekülkomplex unabhängig von einer Änderung seiner Energie in den Grenzen der früheren Phase bleibt, als homophasig.

Aus (9.1) ergibt sich die Beziehung

$$p = p(T). \tag{9.2}$$

Da die Funktion $\mu(T, p)$ unbekannt ist, kann die Abhängigkeit (9.2) nicht explizit angegeben werden. Es zeigt sich jedoch, daß die Differentialgleichung der Gleichgewichtskurve, die die oben angegebenen, leicht meßbaren Größen miteinander verbindet, weitaus einfacher ist. Bildet man auf beiden Seiten von (9.1) das vollständige Differential, so folgt

$$\mathrm{d}\mu'(T, p) = \mathrm{d}\mu''(T, p)$$

oder

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial \mu''}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

und damit

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\left(\frac{\partial \mu''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p}\right)_T}$$

bzw.

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}, \tag{9.3}$$

da $\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p$ ist (s und v bezeichnen die Entropie bzw. das Volumen je Teilchen). Man nennt die Differentialgleichung (9.3) die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche *Gleichung* und schreibt sie gewöhnlich in der Form

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')}, \tag{9.4}$$

wobei $\lambda = T(S'' - S')$ die Umwandlungswärme je Mol bzw. Gramm und $v'' - v'$ die Volumenänderung derselben Stoffmenge beim Phasenübergang bedeuten.

Greift am System an Stelle des Druckes p eine beliebige andere verallgemeinerte Kraft A an, so ergibt sich für das Gleichgewicht der beiden Phasen eines einkomponentigen Systems die allgemeine Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{\Delta a}. \tag{9.5}$$

Dabei sind $\Delta S = S'' - S'$ die Entropieänderung und $\Delta a = a'' - a'$ die Änderung des äußeren Parameters a beim Phasenübergang.

2. Die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \frac{T(v'' - v')}{\lambda}$$

bestimmt die Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur (z. B. des Gefrier- oder Siedepunktes) vom Druck.

Da die Verdampfung einer Flüssigkeit mit einer Wärmezufuhr ($\lambda > 0$) und Volumenvergrößerung ($v'' > v'$) zusammenhängt, folgt $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p > 0$, d. h., die Siedetemperatur nimmt mit wachsendem Druck zu. Das gleiche gilt wegen $\lambda > 0$ auch für die Schmelztemperatur, falls das Volumen beim Schmelzvorgang anwächst, was für die meisten Stoffe zutrifft. In diesem Fall hat man also ebenso wie beim Sieden $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p > 0$. Wasser, Gußeisen und Wismut erfahren jedoch beim Schmelzen der festen Phase eine Volumenverminderung. Es gilt also $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p < 0$, d. h., der Schmelzpunkt sinkt mit wachsendem Druck.

In der Schule wird diese Erscheinung gewöhnlich an Hand eines Eisblocks demonstriert, um den eine mit Gewichten beschwerte Drahtschlinge gelegt ist. Ferner wird sie in fast allen Lehrbüchern dazu herangezogen, den Vorgang des Schlittschuhlaufens wie folgt zu erklären: Da die Schlittschuhkufen einen großen Druck auf das Eis ausüben, schmilzt es unterhalb 0 °C; es entsteht ein flüssiges „Schmiermittel", worauf das leichte Rutschen der Schlittschuhkufen zurückzuführen ist.

Diese Überlegung wurde vor etwa 100 Jahren von den englischen Physikern Tyndall und Reynolds angestellt und erfuhr eine weite Verbreitung, obwohl sie in keiner Weise der Wirklichkeit entspricht.

Aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung folgt, daß für eine Schmelzpunkterniedrigung von Eis um mehrere Grad ein Druck erforderlich ist, den es nicht auszuhalten vermag. Bei 0 °C ist das spezifische Volumen von Eis $v' = 1{,}091$ cm^3/g, während es für Wasser $v'' = 1$ cm^3/g beträgt. Die Umwandlungswärme ist $\lambda = 80$ cal/g. Daher gilt

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')} = -\frac{80 \cdot 41{,}3}{273 \cdot 0{,}091}\,\frac{\mathrm{atm}}{\mathrm{grd}} = -134\,\frac{\mathrm{atm}}{\mathrm{grd}}$$

$$(1\ \mathrm{cal} = 41{,}3\ \mathrm{atm\ cm}^3).$$

Für eine Schmelzpunkterniedrigung von Eis um 1 °C ist also eine Druckerhöhung von 134 atm erforderlich. Soll es z. B. bei -10 °C zu schmelzen beginnen, so muß man etwa 1300 atm aufwenden. Einem solchen Druck kann das Eis jedoch nicht standhalten!

Wie experimentell überzeugend bewiesen wurde [22], ist das leichte Rutschen auf dem Eis darauf zurückzuführen, daß die Arbeit der bewegenden Kräfte gegen die Reibung in Wärme übergeht, so daß das erwähnte flüssige „Schmiermittel" entsteht.

3. In der Thermodynamik betrachtet man die Phasenumwandlungen als „punktförmige", d. h. bei definierter Temperatur T_0 und definiertem Druck p_0 verlaufende Erscheinungen. Infolge heterophasiger Fluktuationen sind sie aber in Wirklichkeit nicht „punktförmig", sondern erfolgen in einem kleinen Gebiet endlicher Ausdehnung.

Die thermodynamische Untersuchung einer Phasenumwandlung erster Art zeigt, daß die spezifische Wärme im Umwandlungspunkt unendlich groß ist; denn aus

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_p \quad \text{mit} \quad \delta Q \neq 0 \quad \text{und} \quad \mathrm{d}T = 0$$

folgt

$$C_p \to \infty. \tag{9.6}$$

Experimentell fand man, daß die Kurven für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei Annäherung an den Schmelzpunkt stark ansteigen, und zwar sowohl von der festen Phase ($T' < T_0$) als auch von der flüssigen her ($T'' > T_0$). (Siehe dazu Abb. 32, in der die spezifische Wärme von Paraffin in der Umgebung des Schmelzpunktes dargestellt ist.) Diese Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei Phasenumwandlungen erster Art wird von der Theorie der heterophasigen Fluktuationen vorausgesagt.

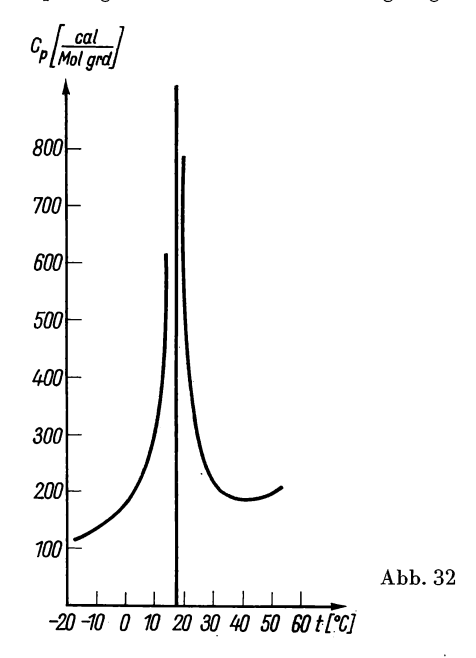


Abb. 32

Bei Phasenumwandlungen erster Art ist das System dispers und besitzt eine stark vergrößerte Oberfläche. Wie wir in Kap. 8 sahen, hat die Berücksichtigung der Oberflächeneffekte zur Folge, daß sich das System auch nach Überschreitung des Sättigungsdruckes bei der vorgegebenen Temperatur noch im dampfförmigen Zustand befinden kann. Die Möglichkeit der Existenz unterkühlter oder überhitzter Phasen (unterkühlter Dampf, überhitzte Flüssigkeit) ist für Phasenumwandlungen erster Art charakteristisch.

9.2. Phasenumwandlungen zweiter Art. Ehrenfestsche Gleichungen

Bei Phasenumwandlungen zweiter Art wird vom betrachteten Stoff weder Wärme aufgenommen noch abgegeben, und sein spezifisches Volumen ändert sich nicht ($s' = s''$, $v' = v''$). Dagegen weisen die spezifische Wärme c_p, der thermische Ausdehnungskoeffizient α und die Kompressibilität β Sprünge auf. Ihre Größe

ist durch die EHRENFESTschen Gleichungen mit der Steigung der Phasengleichgewichtskurve verknüpft. EHRENFEST führte den Begriff der Phasenumwandlungen zweiter Art bei der Untersuchung des Übergangs von He I in He II ein (1933).[1])

Im folgenden wollen wir die EHRENFESTschen Gleichungen ableiten. Die rechte Seite der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (9.3)

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}$$

ist in dem Punkt, in dem die Phasenumwandlung zweiter Art stattfindet, von der unbestimmten Form 0/0 und kann mit Hilfe der L'HOSPITALschen Regel berechnet werden. Differenziert man Zähler und Nenner von (9.3) nach T bzw. p, so entsteht

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\dfrac{\partial s''}{\partial T} - \dfrac{\partial s'}{\partial T}}{\dfrac{\partial v''}{\partial T} - \dfrac{\partial v'}{\partial T}} = \frac{\Delta c_p}{T\Delta\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_p},$$

$$\Delta c_p = T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{9.7}$$

und

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\dfrac{\partial s''}{\partial p} - \dfrac{\partial s'}{\partial p}}{\dfrac{\partial v''}{\partial p} - \dfrac{\partial v'}{\partial p}}.$$

Daraus folgt

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \tag{9.8}$$

da wegen $\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p$ die Relation $(\partial s/\partial p)_T = (\partial v/\partial T)_p$ gilt. (9.7) und (9.8) stellen die EHRENFESTschen Gleichungen für Phasenumwandlungen zweiter Art dar.

Für den Fall, daß an Stelle des Druckes p am System eine beliebige verallgemeinerte Kraft A angreift, die zum äußeren Parameter a gehört, besitzen die EHRENFESTschen Gleichungen die Form

$$\Delta c_A = T\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\right)\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A, \tag{9.9}$$

$$\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T = -\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \tag{9.10}$$

[1]) Die Kurve für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Heliums ist in der Umgebung des Umwandlungspunktes, in dem He I in He II übergeht, dem Spiegelbild des griechischen Buchstaben λ ähnlich. Man bezeichnet sie deshalb als λ-Kurve und den Umwandlungspunkt selbst als λ-Punkt. Das Vorhandensein eines λ-Punktes wurde zum Kennzeichen der Phasenumwandlungen zweiter Art.

Wir wenden die Gleichung (9.9) auf den Übergang eines Leiters vom normalleitenden Zustand (n) in den supraleitenden (s) an.[1]) Bekanntlich gibt es Stoffe, in denen bei einer bestimmten Temperatur T_{kr} eine solche Umwandlung tatsächlich stattfindet. Die Supraleitfähigkeit wird durch ein genügend starkes Magnetfeld H_{kr} aufgehoben. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Feldstärke H_{kr}, die im (H, T)-Diagramm (Abb. 33) nahezu exakt durch die Parabel

$$H_{\mathrm{kr}}(T) = H_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_{\mathrm{kr}}}\right)^2\right]$$

beschrieben wird, ist der Temperaturabhängigkeit des Druckes $p = p(T)$ im Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf analog. Der Übergang eines Leiters

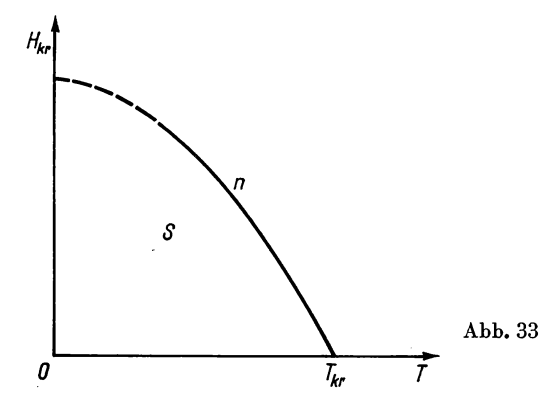


Abb. 33

in den supraleitenden Zustand besitzt bei Anwesenheit eines Magnetfeldes eine nichtverschwindende Umwandlungswärme und ist deshalb eine Phasenumwandlung erster Art. Keesom zeigte, daß der Übergang in diesem Fall durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung beschrieben werden kann. Ist kein Magnetfeld vorhanden, so verschwindet die Umwandlungswärme, und der Übergang von n nach s stellt eine Phasenumwandlung zweiter Art dar.[2])

Setzt man in (9.9) $A = H$ und $a = -M$, so erhält man für den Sprung der spezifischen Wärme den Ausdruck

$$\Delta c = c_{\mathrm{s}} - c_{\mathrm{n}} = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{H=0} \Delta\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H=0}. \tag{9.11}$$

Für einen Normalleiter gilt $M_{\mathrm{n}} = (\mu - 1)H/4\pi$ und für einen Supraleiter $\mu = 0$ und $M_{\mathrm{s}} = -H/4\pi$. Man erhält daher

$$\Delta\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H=0} = \frac{\partial M_{\mathrm{s}}}{\partial T} - \frac{\partial M_{\mathrm{n}}}{\partial T} = -\frac{\mu}{4\pi}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)_{H=0}.$$

[1]) Die Gleichung (9.10) ist auf diese Phasenumwandlung nicht anwendbar.

[2]) In der modernen Theorie der Supraleitung von Bardeen-Cooper-Schrieffer und Bogoljubow ergibt sich, daß die spezifische Wärme beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand einen endlichen Sprung aufweist.

Ferner haben wir $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$, wobei $\varkappa$ für para- und diamagnetische Stoffe von der Größenordnung $10^{-5} \cdots 10^{-6}$ ist. Es ergibt sich also wegen $4\pi\varkappa \ll 1$ näherungsweise

$$c_s - c_n = \frac{T}{4\pi}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)^2_{H=0}. \tag{9.12}$$

Diese Beziehung wird als Rutgers*sche Formel* bezeichnet. Wie man aus der folgenden Tabelle sieht, stimmt sie sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Stoff	Experimenteller Wert [cal/grd Mol]	Berechneter Wert [cal/grd Mol]
Zinn	0,00290	0,00261
Thallium	0,00148	0,00146
Indium	0,00202	0,00201

Abb. 34 zeigt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Zinn nach Keesom. Sie hat keine Ähnlichkeit mit einer λ-Kurve. Insbesondere fehlt das starke Ansteigen der Kurve in der Umgebung des Umwandlungspunktes. Das Vorhandensein eines λ-Punktes kann also nicht als Kriterium für eine Phasenumwandlung zweiter Art angesehen werden.

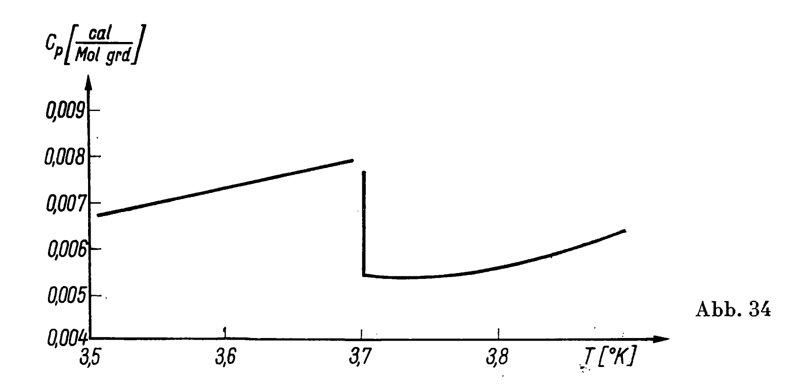


Abb. 34

Diese Schlußfolgerung ergibt sich auch aus der Phasenumwandlung von Ammoniumbromid NH_4Br. Man beobachtet, daß die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von NH_4Br (sowie auch von NH_4Cl und NH_4J) bei tiefen Temperaturen Anomalien aufweist (s. die λ-Kurve in Abb. 35). Die entsprechenden Phasenumwandlungen werden gewöhnlich als solche zweiter Art angesehen, weil keine Abgabe latenter Wärme beobachtet wird. Demnach müßte in diesem Fall die Ehrenfestsche Gleichung (9.7) gelten. Sehr sorgfältige Messungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von NH_4Br zeigten jedoch [23], daß für den

betrachteten Übergang die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung (9.4) gilt. Er ist also eine Phasenumwandlung erster Art. Darauf weist auch die Änderung des Kristallgitters hin. Bei den Übergängen von NH_4Br, NH_4Cl und NH_4J wird fast keine Umwandlungswärme beobachtet. Die spezifische Wärme wird aber durch eine λ-Kurve beschrieben.

Nachdem EHRENFEST 1933 den Begriff der Phasenumwandlung zweiter Art eingeführt und für die dabei auftretenden Sprünge der Größen C_A bzw. $(\partial a/\partial A)_T$ die Gln. (9.9) und (9.10) erhalten hatte, wurde 1937 durch LANDAU eine phänomenologische Theorie der Phasenumwandlungen zweiter Art entwickelt. Sie bezieht sich

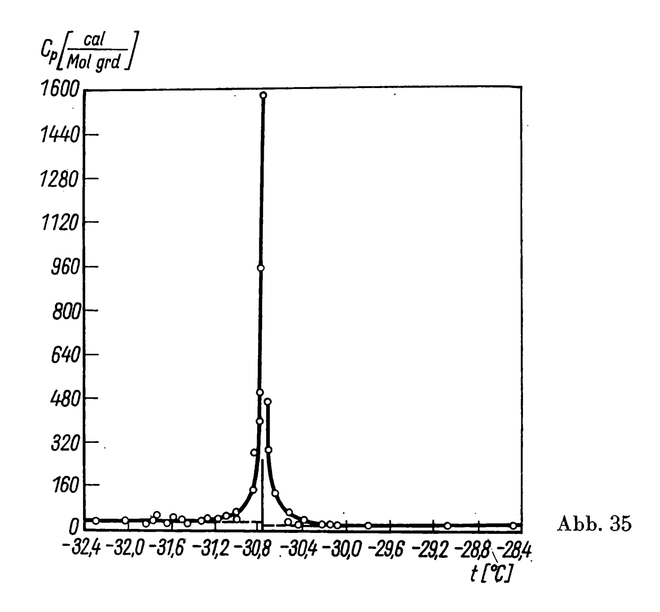


Abb. 35

vor allem auf solche Übergänge, die mit Änderungen der Symmetrie oder Regularität der Atomanordnung verbunden sind.

Obwohl die LANDAUsche Theorie gewisse Modellvorstellungen über die Struktur der Materie benutzt (Regularität, Nichtregularität usw.), sagt sie über den Sprung der spezifischen Wärme weniger aus als die auf rein thermodynamischem Wege abgeleitete EHRENFESTsche Gleichung (9.9). So erhält man für den Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand aus der EHRENFESTschen Gleichung die RUTGERSsche Formel (9.12). Ist $(\mathrm{d}H/\mathrm{d}T)_{H=0}$ aus dem Experiment bekannt, so kann mit Hilfe von (9.12) der Sprung der spezifischen Wärme bei der Phasenumwandlung berechnet werden. Die entsprechende Formel der LANDAUschen Theorie führt nicht zu einer ähnlichen Aussage. Wie vor kurzem gezeigt wurde [24], enthält die LANDAUsche Theorie der Phasenumwandlungen zweiter Art außerdem eine Reihe unbegründeter Annahmen und widerspricht dem Experiment. Aus diesem Grund beschreiben wir sie hier nicht.

9.3. Kritische Erscheinungen

D. I. Mendelejew stellte 1860 bei Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung fest, daß der Unterschied zwischen den beiden koexistierenden Phasen Flüssigkeit und Dampf bei einer bestimmten Temperatur, die er als Temperatur des absoluten Siedens bezeichnete, verschwindet. Später nannte man diesen Zustand, der durch bestimmte Werte der Temperatur (T_{kr}), des Druckes (p_{kr}) und des Volumens (V_{kr}) charakterisiert wird, den *kritischen Zustand.* Die Kurve im (T, p)-Diagramm, die das Gleichgewicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase beschreibt, endet im kritischen Punkt.

Die kritischen Erscheinungen wurden 1869 durch Andrews untersucht. Eine Kiewer Physikergruppe unter M. P. Awenarius arbeitete nach 1873 auf diesem

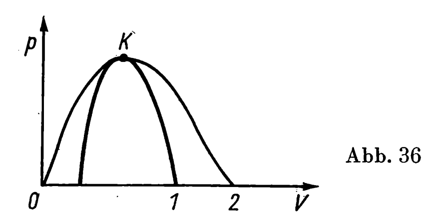


Abb. 36

Gebiet. Gibbs entwickelte 1878 eine allgemeine Theorie der kritischen Erscheinungen, wobei er von seinen Arbeiten über Gleichgewicht und Stabilität heterogener Systeme ausging.

1. Theorie der kritischen Erscheinungen nach Gibbs. Der Zustand einer Phase kann sich unter einem äußeren Einfluß sowohl kontinuierlich (ohne Bildung einer neuen Phase) als auch diskontinuierlich (mit Bildung einer neuen Phase) ändern. Dementsprechend unterscheidet man Stabilitätsgrenzen einer Phase gegenüber *1.* kontinuierlichen und *2.* diskontinuierlichen Zustandsänderungen. Eine Grenze der ersten Art ist die Kurve *1* in Abb. 36. Sie wird durch die Gesamtheit der Punkte C aus Abb. 26, S. 152, gebildet, die entsteht, wenn die in Abb. 26 dargestellte Isotherme für alle möglichen Temperaturen aufgetragen wird. Die Phasengleichgewichtskurve (Abb. 27, S. 159, oder Kurve *2* in Abb. 36) ist eine Grenze der zweiten Art. Schneidet eine Zustandsänderung die Stabilitätsgrenze gegenüber diskontinuierlichen Änderungen, so ist die Phase jenseits der Grenze stabiler als diejenige diesseits der Grenze, und es findet eine Phasenumwandlung erster Art statt. An der Stabilitätsgrenze gegenüber kontinuierlichen Änderungen nehmen die in den thermodynamischen Ungleichungen (7.26) vorkommenden Größen die Grenzwerte 0 oder ∞ an. Aus Abb. 36 geht folgendes hervor. Es gibt einerseits Fälle, in denen das Stabilitätsgebiet der neuen Phase erreicht werden kann, ohne daß dabei die Stabilitätsgrenze gegenüber kontinuierlichen Zustandsänderungen überschritten wird. Andererseits existieren Zustände (in Abb. 36 der Punkt K), von denen aus ein Phasenübergang nur bei gleichzeitigem Überschreiten dieser Grenze möglich ist.

Stabile Zustände, die gleichzeitig an der Stabilitätsgrenze einer Phase gegenüber diskontinuierlichen und kontinuierlichen Änderungen liegen, bezeichnete Gibbs als kritische Zustände. Eine *kritische Phase* ist also der Grenzfall zweier koexistierender Phasen, in dem die Bedingungen für die Stabilität sowohl gegenüber diskontinuierlichen als auch kontinuierlichen Zustandsänderungen erfüllt sind.

Mathematisch sind die Stabilitätsgrenzen einer Phase gegenüber kontinuierlichen Änderungen dadurch definiert, daß in den thermodynamischen Ungleichungen (7.26) Gleichheitszeichen gesetzt werden. Dabei erhält man die Gleichungen

$$\left.\begin{array}{ll} \left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,\, A_i,\, \mu_i} = 0\,, & \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\, A_i,\, \mu_i} = 0\,, \\ \left(\dfrac{\partial A_i}{\partial a_i}\right)_{p,\, T,\, \mu_i} = 0\,, & \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T,\, p,\, A_i} = 0 \end{array}\right\} \tag{9.13}$$

oder

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_1, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1} \ldots} = 0\,. \tag{9.14}$$

Die Größen X_i bezeichnen die thermodynamischen Kräfte $(T, p, H, E, \mu, \ldots)$ und die Größen x_i die ihnen zugeordneten Koordinaten $(S, V, M, P, N, \ldots)$. Wir wollen diese Gleichungen noch in eine allgemeine Form bringen.

Wählt man die thermodynamischen Koordinaten als unabhängige Veränderliche, so ergibt sich für die Differentiale der thermodynamischen Kräfte

$$\mathrm{d}X_i = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3, \ldots, x_n} \mathrm{d}x_1 + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3, \ldots, x_n} \mathrm{d}x_2 + \ldots + \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_n}\right)_{x_1, \ldots, x_{n-1}} \mathrm{d}x_n\,,$$

$$i = 1, 2, \ldots, n\,.$$

Die Determinante dieses Gleichungssystems ist

$$D = \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, \ldots, x_n} & \left(\dfrac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3, \ldots, x_n} & \cdots & \left(\dfrac{\partial X_1}{\partial x_n}\right)_{x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\dfrac{\partial X_n}{\partial x_1}\right)_{x_2, \ldots, x_n} & \left(\dfrac{\partial X_n}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3, \ldots, x_n} & \cdots & \left(\dfrac{\partial X_n}{\partial x_n}\right)_{x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}} \end{vmatrix} = \frac{\partial(X_1, X_2, \ldots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}\,.$$

Sind S und V die unabhängigen Veränderlichen, so erhält man

$$D = \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\dfrac{\partial p}{\partial S}\right)_V & \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, p)}\, \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p D_{11}\,.$$

Dabei bezeichnet $D_{11} = (\partial p/\partial V)_S$ die Unterdeterminante der Determinante D, die zum Element in der ersten Zeile und ersten Spalte gehört.

Analog gilt im allgemeinen Fall

$$D = \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots} D_{ii}$$

und

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots} = \frac{D}{D_{ii}}. \tag{9.15}$$

Die Stabilitätsgrenze einer Phase gegenüber kontinuierlichen Änderungen wird also durch die Gleichung

$$D = \frac{\partial(X_1, X_2, \dots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = 0 \tag{9.16}$$

bestimmt.

Da kritische Zustände auch gegenüber diskontinuierlichen Änderungen stabil sind, werden kleine Änderungen der Koordinaten einer Phase, die durch Fluktuationen hervorgerufen werden können, das System bei konstanten thermodynamischen Kräften nicht aus dem Stabilitätsgebiet (9.16) hinausführen oder zur Bildung einer neuen Phase Anlaß geben, d. h., bei solchen Fluktuationen muß die Bedingung $D = 0$ erhalten bleiben. Auf Grund dieser Überlegungen müssen die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x_i}\right)_{X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x_i^2}\right)_{X_k} < 0$$

gelten. Im allgemeinsten Fall erhält man an Stelle dieser Relationen erstens die Gleichung

$$R = \frac{\partial(D, X_2, \dots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = 0, \tag{9.17}$$

wobei sich R ergibt, indem man in der Determinante des Gleichungssystems (9.14) eine beliebige Zeile durch die Koeffizienten der Linearform

$$\mathrm{d}D = \left(\frac{\partial D}{\partial x_1}\right)_{x_2, \dots, x_n} \mathrm{d}x_1 + \dots + \left(\frac{\partial D}{\partial x_n}\right)_{x_1, \dots, x_{n-1}} \mathrm{d}x_n$$

ersetzt, und zweitens die Ungleichung

$$Q = \frac{\partial(R, X_2, \dots, X_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} < 0. \tag{9.18}$$

Die Determinante Q ist analog zu bilden wie R.

Im allgemeinen sind die Unterdeterminanten der Determinante D und deren weitere Unterdeterminanten im kritischen Zustand ungleich Null. Wäre das nicht der Fall, so hätte man zur Bestimmung des kritischen Zustandes mehr unabhängige Gleichungen als Unbekannte zur Verfügung. Das würde der Annahme widersprechen, daß ein definierter kritischer Zustand existiert.

Die Zahl der Freiheitsgrade der kritischen Phase wird durch die allgemeine Formel (7.44)

$$f = k + i - n$$

bestimmt, in der k die Zahl der Komponenten und i die Zahl der thermodynamischen Kräfte (T, p, H, E, μ, ...) bedeuten. Berücksichtigt man, daß im kritischen Zustand ein einphasiges System vorliegt ($n = 1$), das den beiden zusätzlichen Stabilitätsbedingungen (9.16) und (9.17) unterworfen ist, so erhält man

$$f_{\mathrm{kr}} = k + i - 3. \tag{9.19}$$

2. Kritischer Punkt. Im Falle eines einfachen einkomponentigen Systems, das z. B. durch die Koordinaten S und V charakterisiert werden kann, ist die Zahl f_{kr} der Freiheitsgrade gleich Null. Ein solches System kann sich also nur bei bestimmten Werten von Temperatur, Druck und Volumen, d. h. im kritischen Punkt T_{kr}, p_{kr}, V_{kr}, in einem kritischen Zustand befinden.

Aus den Beziehungen (9.16), (9.17) und (9.18) ergeben sich für den kritischen Punkt die bekannten Relationen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{\mathrm{kr}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{\mathrm{kr}}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_{\mathrm{kr}}} < 0. \tag{9.20}$$

Tatsächlich gilt im betrachteten Fall

$$D = \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, S)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \end{vmatrix},$$

$$R = \frac{\partial(D, T)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(D, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V, \tag{9.21}$$

$$Q = \frac{\partial(R, T)}{\partial(V, S)} = \left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)_T \frac{T}{C_V}. \tag{9.22}$$

Wegen (9.15) folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{D}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}. \tag{9.23}$$

Im kritischen Punkt kann kein Element der Determinante D gleich 0 oder ∞ sein, weil andernfalls neben (9.16) und (9.17) unabhängige Gleichungen zur Bestimmung des kritischen Zustandes vorhanden wären. Daher ist die Bedingung $D = 0$ gemäß

(9.23) der Beziehung $(\partial p/\partial V)_T = 0$ äquivalent.[1]) Aus (9.21) folgt wegen $R = 0$ die Relation $(\partial D/\partial V)_T = 0$. Nun gilt aber

$$\left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right\}\right]_T =$$

$$= \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right]_T,$$

so daß man mit $(\partial p/\partial V)_T = 0$ und $(\partial D/\partial V)_T = 0$ die Beziehung $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ erhält. Demzufolge ist die Forderung $R = 0$ der Bedingung $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ äquivalent.

Aus (9.22) folgt wegen $C_V > 0$ und $T > 0$ für $Q < 0$ die Beziehung $(\partial R/\partial V)_T < 0$. Mit Hilfe von

$$\left(\frac{\partial R}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_T \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right]_T$$

ergibt sich mit $R = 0$ – oder $(\partial D/\partial V)_T = 0$ – und $(\partial R/\partial V)_T < 0$ die Ungleichung

$$\left(\frac{\partial^2 D}{\partial V^2}\right)_T < 0$$

oder

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0\,.$$

Die Bedingungen $Q < 0$ und $(\partial^3 p/\partial V^3)_T < 0$ sind also einander äquivalent.

Im allgemeinen Fall eines einkomponentigen Systems, das durch den äußeren Parameter a und die Temperatur T beschrieben wird, erhält man für den kritischen Punkt ähnliche Bedingungen wie in (9.20) (dabei sind die Substitutionen $V \to a$ und $p \to A$ vorzunehmen).

Da jedes System durch bestimmte Werte von Druck und Volumen charakterisiert wird, erhält man in dem hier betrachteten allgemeinen Fall durch Druckänderung eine ganze Linie kritischer Zustände, die als *kritische Linie* bezeichnet wird:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{p,T_{\text{kr}}} = 0\,, \quad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial a^2}\right)_{p,T_{\text{kr}}} = 0\,, \quad \left(\frac{\partial^3 A}{\partial a^3}\right)_{p,T_{\text{kr}}} < 0\,. \tag{9.24}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen und der Zustandsgleichung können T_{kr}, A_{kr} und a_{kr} als Funktionen des Druckes p bestimmt werden.

---

[1]) Diese Bedingung für den kritischen Zustand ergibt sich unmittelbar aus der Definition (9.13) für die Stabilitätsgrenze einer Phase gegenüber kontinuierlichen Änderungen. Nach (9.13) gelten ferner für den kritischen Punkt die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = 0 \quad \text{und} \quad C_p \to \infty\,.$$

3. Zustandsänderungen eines einkomponentigen Systems, die eine kritische Linie schneiden. Nimmt man an, daß das System auf beiden Seiten der kritischen Linie durch dieselbe Zustandsgleichung beschrieben wird, so kann man die freie Enthalpie

$$Z(T, p, A) = F(T, V, a) + pV + Aa$$

in der Umgebung des kritischen Zustandes nach Potenzen von $(a - a_{kr})$ entwikkeln.

In Abhängigkeit von der Natur der verallgemeinerten Koordinate kann man zwei Grundformen der Zustandsänderungen durch eine kritische Linie unterscheiden:

1. Die verallgemeinerte Koordinate a ist so beschaffen, daß die Entwicklung von Z alle Potenzen von $(a - a_{kr})$ enthält.

2. Die Entwicklung von Z in der Umgebung des kritischen Zustandes enthält nur gerade Potenzen von $(a - a_{kr})$.

Leontowitsch untersucht in seiner „Einführung in die Thermodynamik" [25] die Eigenschaften eines Stoffes in der Umgebung des kritischen Punktes T_{kr}, p_{kr}, V_{kr}, indem er die freie Enthalpie Z eines einfachen Systems nach allen Potenzen von $\omega = V - V_{kr}$ entwickelt.

In ähnlicher Weise behandelt Tschubukowa [26] die Zustandsänderung eines einkomponentigen Systems mit einem zusätzlichen Freiheitsgrad durch eine kritische Linie unter Änderung einer thermodynamischen Koordinate a für die beiden Fälle, daß die Entwicklung von Z alle bzw. nur gerade Potenzen von $(a - a_{kr})$ enthält. Wir geben hier nur einige Ergebnisse an und verweisen hinsichtlich der Einzelheiten auf die zitierte Arbeit.

Hat die Koordinate a die Eigenschaft, daß die Entwicklung der freien Enthalpie Z in der Umgebung des Umwandlungspunktes alle Potenzen von $(a - a_{kr})$ enthält, so gehen Volumen und Entropie stetig durch die kritische Linie hindurch, während die spezifische Wärme $C_{p,A}$ unendlich groß wird und für $T \to T_{kr}$ bei $T < T_{kr}$ stärker ansteigt als bei $T > T_{kr}$ (die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme entspricht also einer λ-Kurve). Ist die Koordinate a so beschaffen, daß die Entwicklung von Z in der Nähe der kritischen Linie nur gerade Potenzen von $(a - a_{kr})$ enthält, so sind Volumen und Entropie wieder stetig, während die spezifische Wärme einen endlichen Sprung erfährt, dessen Größe durch die Ehrenfestsche Gleichung bestimmt wird (es gibt keine λ-förmige Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme).

Zusammenfassend kann man folgendes sagen:

1. Gewöhnliche kritische Erscheinungen gehören zu solchen Koordinaten a (etwa $a = V$), für die die Entwicklung von Z in der Umgebung des Umwandlungspunktes alle Potenzen von $(a - a_{kr})$ enthält. Dabei sind Volumen und Entropie stetig, während die spezifische Wärme unbeschränkt zunimmt und durch eine λ-Kurve dargestellt wird.

2. Phasenumwandlungen zweiter Art sind Spezialfälle von Zustandsänderungen durch eine kritische Linie, wobei die Koordinate a von der Art ist, daß die Entwicklung von Z in der Umgebung eines kritischen Punktes nur gerade Potenzen von $(a - a_{kr})$ enthält.

3. Die Definition der Phasenumwandlungen zweiter Art als Erscheinungen, für die $\Delta S = 0$ und $\Delta a = 0$ gilt, ist keineswegs vollständig. Man muß sie durch die

Aussage ergänzen, daß die Sprünge der spezifischen Wärme und anderer zweiter Ableitungen von Z endlich sind. Ergeben sich unendlich große Sprünge, so hat man es mit gewöhnlichen kritischen Erscheinungen zu tun.[1]) Wird die Definition der Phasenumwandlungen zweiter Art nicht in der angegebenen Weise ergänzt, so unterscheiden sie sich nicht von gewöhnlichen kritischen Erscheinungen.

Wie aus der Untersuchung der kritischen Erscheinungen nach Gibbs folgt, besitzen die betrachteten Klassen kritischer Erscheinungen die gemeinsame Eigenschaft, daß beide die Umwandlung stabiler Zustände betreffen, die an der Stabilitätsgrenze gegenüber diskontinuierlichen und kontinuierlichen Zustandsänderungen liegen.

Aufgaben

117. Unter der Annahme, daß die Umwandlungswärme λ positiv ist, soll gezeigt werden, daß die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes durch ein Exponentialgesetz beschrieben wird.

118. Der Schmelzpunkt von J_2 liegt bei 114 °C. In der Umgebung des Schmelzpunktes entspricht der Zunahme der Schmelztemperatur um 1 grd eine Änderung des Dampfdruckes um 4,34 Torr. Man bestimme die Sublimationswärme von Jod bei $T = 114$ °C. Der Dampfdruck von festem Jod ist bei dieser Temperatur gleich 88,88 Torr.

119. Unter welchem Druck siedet Wasser bei einer Temperatur von 95 °C? Die latente Verdampfungswärme des Wassers ist gleich 539 cal/g.

120. Das kritische Feld H_{kr} wird häufig mit hinreichender Genauigkeit durch die Parabel

$$H_{\mathrm{kr}}(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\mathrm{kr}}}\right)^2\right]$$

dargestellt. Mit Hilfe dieses Ausdruckes sind die Differenzen zwischen den spezifischen Entropien bzw. Wärmen im n- und s-Zustand zu bestimmen.

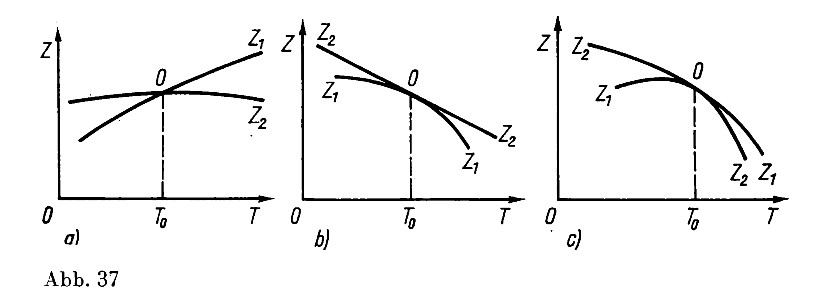


Abb. 37

121. Bekanntlich befindet sich ein System bei festem T und p dann im Gleichgewicht, wenn seine freie Enthalpie Z minimal ist. In der graphischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit von Z für zwei Phasen (bei p = const) ist der Schnittpunkt T_0 der beiden Kurven der Umwandlungspunkt. Nach dem Durchgang durch T_0 wird der Zustand des

[1]) Beim Übergang von He I in He II besitzt die spezifische Wärme eine λ-förmige Temperaturabhängigkeit. Folglich liegt keine Phasenumwandlung zweiter Art, sondern eine gewöhnliche kritische Erscheinung vor.

Stoffes durch einen Punkt auf derjenigen Kurve dargestellt, für die Z den kleineren Wert besitzt. Abb. 37*a* zeigt die gegenseitige Lage der Kurven Z_1 und Z_2 bei Phasenumwandlungen erster Art. Für Phasenumwandlungen zweiter Art stimmen die Tangenten der beiden Kurven Z_1 und Z_2 im Umwandlungspunkt miteinander überein (weil die Entropie durch die Ableitung der freien Enthalpie Z nach der Temperatur ausgedrückt wird). Bei einfacher Berührung beider Kurven (Abb. 37*b*) ist keine Umwandlung möglich, da sich der Stoff sowohl für $T < T_0$ als auch für $T > T_0$ immer in derselben Phase aufhalten würde. Die Kurven Z_1 und Z_2 müssen also im Umwandlungspunkt eine gemeinsame Tangente besitzen und sich außerdem dort schneiden (Abb. 37*c*), so daß nicht nur die ersten, sondern auch die zweiten Ableitungen der freien Enthalpie Z (Entropie und spezifische Wärme) gleich sind. Unter diesen Umständen liegt aber keine Phasenumwandlung zweiter, sondern eine dritter Art vor. Phasenumwandlungen zweiter Art sind also nach dieser Überlegung, die auf Justi und Laue zurückgeht, unmöglich. In welchem Punkt ist sie falsch?

122. Am Beispiel eines van der Waalsschen Gases ist zu zeigen, daß die Kompressibilität $(\partial V/\partial p)_T$ und der thermische Ausdehnungskoeffizient $(\partial V/\partial T)_p$ im kritischen Punkt unendlich groß werden.

10. Negative absolute Temperaturen

10.1. Über die Möglichkeit von Zuständen mit negativen absoluten Temperaturen

Im Abschn. 3.4. hatten wir mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes festgestellt, daß das Verhältnis der absoluten Temperaturen T_1 und T_2 für zwei Zustände eines beliebigen Systems gleich einem Exponentialausdruck ist:

$$\frac{T_1}{T_2} = \exp \int_{t_1}^{t_2} \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a \mathrm{d}t}{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t + A}. \tag{10.1}$$

Daraus schließt man gewöhnlich, daß sich das Vorzeichen der absoluten Temperatur nicht ändern kann, d. h., daß sie entweder immer positiv oder immer negativ sein muß.

Diese Aussage geht aber über den tatsächlichen Inhalt der Beziehung (10.1) hinaus. Die Gl. (10.1) ergab sich auf Grund von Überlegungen, die an quasistatischen Prozessen angestellt wurden. Sie besagt, daß sich das Vorzeichen der absoluten Temperatur bei quasistatischen Übergängen zwischen Gleichgewichtszuständen nicht ändern kann. Die Frage, ob ein Vorzeichenwechsel bei nichtstatischen Prozessen möglich ist, bleibt offen. Nur unter der Voraussetzung, daß man zu allen Zuständen, die von einem bestimmten Punkt aus nichtstatisch erreichbar sind, auch auf quasistatischem Wege gelangen kann, folgt aus (10.1), daß sich das Vorzeichen der absoluten Temperatur niemals ändert. Die Erfahrung zeigt, daß diese Voraussetzung für gewöhnliche Systeme erfüllt ist. In diesem Fall bleibt das Vorzeichen der absoluten Temperatur also entweder stets positiv oder stets negativ. Allgemein folgt aus (10.1) allein jedoch nicht, daß positive und negative absolute Temperaturen nicht zugleich existieren können.

Auch der dritte Hauptsatz schließt die Möglichkeit der Existenz von negativen absoluten Temperaturen nicht aus. Die Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunkts hat lediglich zur Folge, daß ein Übergang von positiven zu negativen absoluten Temperaturen über den Nullpunkt unmöglich ist. Das bedeutet aber nicht, daß beide nicht nebeneinander existieren können.

Zustände mit negativen absoluten Temperaturen sind nicht nur denkbar, sondern auch tatsächlich vorhanden. Sie wurden bei zahlreichen Experimenten über magnetische Kernresonanzen beobachtet (zuerst 1951). Wie wir im folgenden sehen werden, sind die Bedingungen für die Existenz von Systemen mit negativen absoluten Temperaturen derart einschränkend, daß sie in der Praxis sehr selten erfüllt sind (ausgenommen bestimmte Kernspinsysteme).

Negative absolute Temperaturen können nicht dadurch erhalten werden, daß einem System die gesamte Energie der Wärmebewegung entzogen wird, sondern umgekehrt dadurch, daß ihm mehr Energie, als der Temperatur ∞ entspricht,

zugeführt wird. Bei den meisten Systemen ist dieses Vorgehen deshalb ausgeschlossen, weil ihre innere Energie bei unendlich hohen Temperaturen unendlich groß wird, so daß sie nicht in Zustände mit negativen absoluten Temperaturen übergehen können. Es gibt jedoch bestimmte Systeme, deren innere Energie mit $T \to \infty$ einem endlichen Grenzwert zustrebt. In diesem Fall erhält man negative absolute Temperaturen, indem man dem System so viel Energie zuführt, daß der Grenzwert überschritten wird. Ein Zustand, in dem die innere Energie größer ist als bei $T \to \infty$, entspricht einer „ultraunendlichen" Temperatur. Der Punkt „Ultraunendlich" ist natürlich mathematisch sinnlos. Die Überschreitung des Punktes ∞ auf der Zahlengeraden bedeutet vielmehr, daß man zu negativen Zahlen übergeht

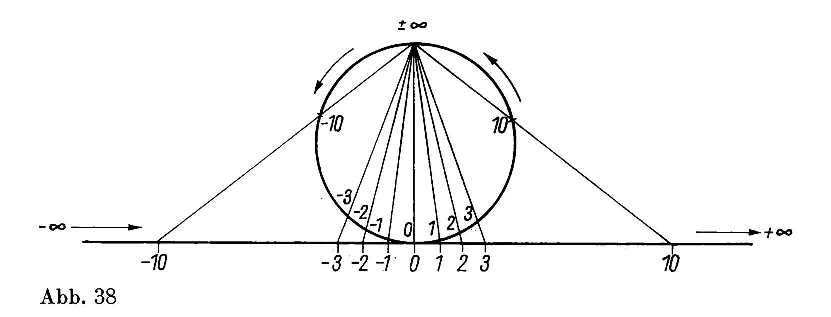


Abb. 38

(vgl. Abb. 38: Von 0 ausgehend, gelangt man nach rechts über $+\infty$ und $-\infty$ wieder zum Ursprung. Die Zahlengerade kann auf den Zahlenkreis projiziert werden, so daß dem Punkt ∞ der am höchsten gelegene Punkt des Kreises entspricht. Wird der Kreis entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn durchlaufen, so entspricht das einem Fortschreiten auf der Zahlengeraden von $-\infty$ nach $+\infty$). Ein System ist also bei negativen absoluten Temperaturen nicht kälter als bei $+0\,°K$, sondern wärmer als bei unendlich großer Temperatur ($\pm\infty\,°K$). Mit anderen Worten: Das Gebiet negativer absoluter Temperaturen liegt nicht „unterhalb" des absoluten Nullpunkts, sondern „oberhalb" der Temperatur ∞. Negative absolute Temperaturen sind also höher als positive. Eine monoton zunehmende Folge von Temperaturwerten kann etwa so geschrieben werden:

$$+0\,°K, \ldots, +500\,°K, \ldots, \pm\infty\,°K, \ldots, -500\,°K, \ldots, -0\,°K. \tag{10.2}$$

Die Temperatur von $+1000\,°K$ liegt zwischen $+500\,°K$ und $-500\,°K$. Diese unnatürliche Form der T-Skala ist ein zufälliges Ergebnis aus der willkürlichen Wahl der Temperaturfunktion in der üblichen Form. Benutzt man z. B. an Stelle der T-Skala die $-1/T$-Skala, so gehen $+0$ in $-\infty$, ∞ in 0 und negative Werte in positive über. Im Falle der Temperaturfunktion $-1/T$ entsprechen zunehmende Zahlenwerte auch zunehmenden Temperaturen. Die $-1/T$-Skala wird oft bei der Untersuchung von Systemen in der Nähe des absoluten Temperaturnullpunkts benutzt, weil sie bei tiefen Temperaturen im Vergleich zur T-Skala beträchtlich „gedehnt" ist. Offensichtlich ist die $-1/T$-Skala auch bei der Untersuchung negativer absoluter Temperaturen vorteilhafter als die T-Skala.

10.2. Ein System mit negativer absoluter Temperatur

Das im folgenden beschriebene einfache Modell zeigt, daß negative absolute Temperaturen tatsächlich existieren können.

Wir betrachten ein System aus „Elementarmagneten“ (z. B. aus Elektronen, Atomen oder Kernen). In einem starken Magnetfeld stellen sie sich bei tiefen Temperaturen so ein, daß ihre Energie minimal wird (s. Abb. 39 *a*). Nimmt das System Energie auf (d. h. wächst seine Temperatur), so orientiert das Feld nicht mehr alle Elementarmagnete. Ihre Verteilung wird mit wachsender Energie immer ungeordneter, bis sie schließlich von einem bestimmten Energiewert ab in vollständige Unordnung übergeht. Das System hat dann seine Magnetisierung restlos verloren.

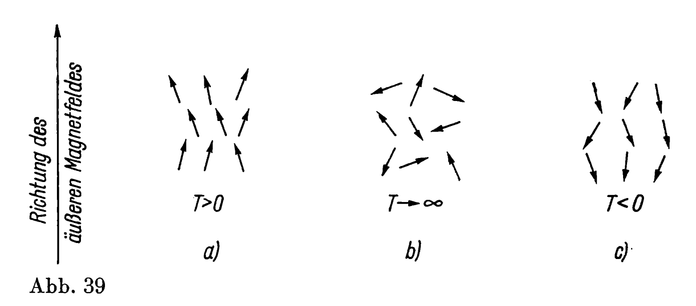


Abb. 39

Diesem Zustand entspricht die Temperatur $T \to +\infty$ (Abb. 39 *b*). Durch weitere Energiezufuhr kann man erreichen, daß die Elementarmagnete sich vorwiegend entgegengesetzt zur Feldrichtung anordnen (Abb. 39 *c*). Dann ist die innere Energie größer als im Zustand mit $T \to +\infty$, d. h., das System besitzt eine negative absolute Temperatur.

Das ist deshalb möglich, weil das betrachtete System die Eigenschaft besitzt, für $T \to \infty$ einem endlichen Grenzwert der Energie zuzustreben.

Ferner muß das betrachtete System natürlich von allen anderen Systemen, die diese Eigenschaft nicht besitzen, thermisch isoliert sein. Die Zeit, nach der sich in ihm Gleichgewicht einstellt, muß also klein gegen die Zeit sein, in der von ihm eine merkliche Energiemenge abgegeben oder aufgenommen wird.

Abb. 40 zeigt die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie eines Systems, das sich in Zuständen negativer absoluter Temperatur befinden kann (E_G ist der Grenzwert der Energie für $T \to \infty$ °K).

Die meisten Systeme genügen der oben angegebenen Bedingung nicht. Zustände mit negativen absoluten Temperaturen kommen also sehr selten vor. Sie wurden an Kernspinsystemen gewisser Kristalle beobachtet. Für die Einstellung des Gleichgewichts in einem solchen System ist die Spin-Spin-Wechselwirkung der Kerne verantwortlich, die durch eine Relaxationszeit T_2 von der Größenordnung 10^{-5} s charakterisiert wird. Zur Wechselwirkung zwischen dem Spinsystem und dem Gitter gehört eine Relaxationszeit T_1 von mehreren Monaten. T_1 ist also bedeutend größer als T_2. Die Einbeziehung der Wechselwirkung mit dem Gitter bedeutet in der Thermodynamik der Spinsysteme, daß die Wärme, die durch die Wände des Systems hindurchgeht, berücksichtigt wird. Aus dem großen Unterschied zwischen den Relaxationszeiten T_1 und T_2 folgt, daß das Spinsystem nach der Einstellung

des inneren thermodynamischen Gleichgewichts verhältnismäßig lange Zeit praktisch vom Gitter isoliert bleibt. Während dieser Zeit kann vom thermodynamischen Gleichgewicht im Spinsystem gesprochen werden.

Bei der experimentellen Untersuchung von Kernspinsystemen in sehr reinen Lithiumfluoridkristallen (LiF) erhielten PURCELL und POUND 1951 als erste ein Gleichgewichtssystem mit negativer absoluter Temperatur [27]. In LiF-Kristallen hat die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bei Zimmertemperatur die Größenordnung von 5 min. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 dagegen ist annähernd gleich der Periode der LARMOR-Präzession, die von den magnetischen Komponenten im äußeren Magnetfeld ausgeführt wird. T_2 liegt damit unterhalb von 10^{-5} s.

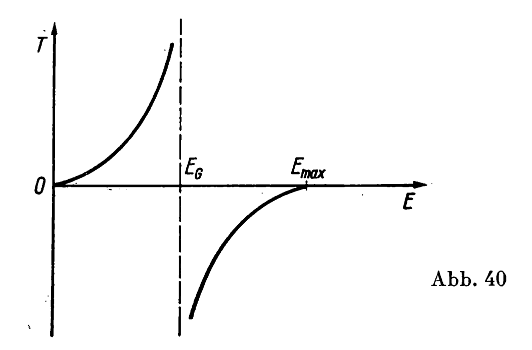


Abb. 40

Die Energie eines Kernspinsystems im äußeren Magnetfeld besitzt für $T \to \infty$ eine obere Grenze.

Das Kernspinsystem eines LiF-Kristalls, der sich in einem Magnetfeld befindet, genügt also allen Bedingungen für die Existenz negativer absoluter Temperaturen. Um das System aus Zuständen mit positiver in solche mit negativer absoluter Temperatur überzuführen, hat man dafür zu sorgen, daß die magnetischen Kernmomente sich entgegengesetzt zur Feldrichtung einstellen. Dazu benutzten PURCELL und POUND das folgende Verfahren.

Ein reiner LiF-Kristall wurde in ein starkes Magnetfeld (6376 Oe) gebracht, so daß sich die magnetischen Kernmomente in Feldrichtung einstellten. Anschließend wurde der Kristall schnell in eine kleine Spule eingeführt, wobei er kurze Zeit dem Magnetfeld der Erde ausgesetzt war. Dort herrschte ein von einem Dauermagneten erzeugtes Magnetfeld von 100 Oe in Richtung des starken Feldes. Durch Entladung eines Kondensators mit einer Kapazität von 2 μF und einer Spannung von 8000 V entstand in den Windungen der Spule ein starker Strom, der das Magnetfeld innerhalb von 0,2 μs von $+100$ Oe auf -100 Oe änderte. Dieses „umgekippte" Feld kehrte innerhalb von 1 ms in das ursprünglich vorhandene zurück, also in einer Zeit, die wesentlich größer als die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist. Danach wurde der Kristall schnell durch das Magnetfeld der Erde hindurch in das starke Magnetfeld von 6376 Oe zurückgebracht, in dem nun die Polarisation der Kerne mit der Methode der magnetischen Kernresonanzen gemessen wurde. Alle Operationen außerhalb des starken Magnetfeldes dauerten 2 ··· 3 s. Diese Zeit ist bedeutend kleiner als die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1. Die Messungen zeigten, daß sich die Polarisation der Kerne durch die Änderung der Magnet-

feldrichtung bei der Kondensatorentladung umgekehrt hatte. Dieser Vorgang vollzog sich in einer Zeit (0,2 μs), die mit der Periode der LARMOR-Präzession der Kerne und damit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 vergleichbar ist. Das System befand sich in einem Zustand mit negativer absoluter Temperatur, der etwa 5 min lang erhalten blieb und danach infolge der Spin-Gitter-Wechselwirkung in einen Zustand positiver absoluter Temperatur überging.[1]

Heute benutzt man zur „Überführung" des Spinsystems in einen Zustand mit negativer absoluter Temperatur einen sogenannten 180°-Hochfrequenzimpuls, der das makroskopische magnetische Moment um 180° dreht, wenn er während einer Zeit, die mit T_2 vergleichbar ist, auf die Probe einwirkt.

Nach dem oben Gesagten stellt der Übergang eines Systems von positiven zu negativen absoluten Temperaturen grundsätzlich einen nichtstatischen Prozeß dar, weil die Änderung des äußeren Parameters (in unserem Fall des Feldes), die diesen Übergang verursacht, in einer Zeit erfolgt, die mit der Relaxationszeit T_2 vergleichbar ist. Ferner ergibt sich, daß für „außergewöhnliche" Systeme Zustände existieren, die von einem vorgegebenen Zustand aus zwar nichtstatisch, aber nicht quasistatisch erreichbar sind.

Während man Gleichgewichtszustände mit negativer absoluter Temperatur nur mit Hilfe „außergewöhnlicher" Systeme erhalten kann, sind stationäre Nichtgleichgewichtszustände mit negativer absoluter Temperatur auch im Falle „gewöhnlicher" Systeme möglich. Beispiele für solche Systeme mit „negativer Temperatur" sind Quantengeneratoren (MASER und LASER), in denen Ammoniak verwandt wird, sowie einige feste Körper. Einzelheiten über die Arbeitsweise solcher Generatoren und Verstärker sowie über die Methoden der Herstellung „negativer Temperaturen" werden in den zusammenfassenden Arbeiten [29, 30, 31] beschrieben.

10.3. Thermodynamik von Systemen mit negativen absoluten Temperaturen

1. Systeme mit negativen absoluten Temperaturen besitzen viele Eigenschaften, die bei „gewöhnlichen" Systemen nicht vorkommen. Um sie zu finden, formulieren wir zunächst die thermodynamischen Gesetze „außergewöhnlicher" Systeme, wie sie sich auf Grund der Erfahrung ergeben.

Die thermodynamischen Begriffe „Arbeit", „Wärme", „Wärmemenge" und „wärmerer Körper" werden im Falle von Systemen mit negativen absoluten Temperaturen im selben Sinn wie bei positiven absoluten Temperaturen verstanden. Der erste Hauptsatz wird also auch für „außergewöhnliche" Systeme durch die Beziehung

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W \tag{10.3}$$

ausgedrückt. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik bleibt in der Form, daß die Entropie existiert und nur zunehmen kann, ebenfalls erhalten. Andere Formulierungen dagegen müssen abgeändert werden. Um das zu tun, gehen wir von der

---

[1]) Einzelheiten zur Interpretation der Arbeit von PURCELL und POUND sowie eine umfassende Diskussion des Problems der negativen absoluten Temperaturen sind in [28] enthalten.

Form des zweiten Hauptsatzes aus, die sich unmittelbar aus den Experimenten über die Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt ergibt.

Wie wir in Kap. 3 sahen, enthält der zweite Hauptsatz die Gesetze dieser Umwandlungen, wobei neben „gewöhnlichen" auch „außergewöhnliche" Systeme betrachtet werden. Für beide Arten von Systemen gilt bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit mit Hilfe eines Kreisprozesses das Gesetz, daß unbedingt ein Teil der Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Im Abschn. 3.3. wurde gezeigt, daß aus diesem ersten Element der „Kompensation", das im Falle „gewöhnlicher" Systeme übrigens mit dem zweiten (thermodynamische Zustandsänderungen in der Umgebung) übereinstimmt, die Existenz der Entropie für Gleichgewichtssysteme folgt. Demnach bleibt also die CARATHEODORYsche Formulierung des zweiten Hauptsatzes erhalten: In der Nähe jedes Zustandes eines beliebigen thermisch homogenen Systems gibt es solche Zustände, die von ihm aus adiabatisch unerreichbar sind. Das bedeutet, daß die Entropie für jedes Gleichgewichtssystem mit einer negativen absoluten Temperatur ebenso wie im Falle „gewöhnlicher" Systeme als Zustandsfunktion existiert:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}. \tag{10.4}$$

Die Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt wird für „gewöhnliche" Systeme bekanntlich durch die Beziehungen

$$Q \underset{\rightarrow}{\geq} W \quad \text{und} \quad W \underset{\rightarrow}{\equiv} Q \tag{10.5}$$

charakterisiert, d. h., bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit mittels eines Kreisprozesses erfolgt eine thermodynamische Zustandsänderung in der Umgebung, beim umgekehrten Vorgang jedoch nicht.

Wie die Erfahrung zeigt,[1] gilt im Falle „außergewöhnlicher" Systeme in Zuständen mit $T < 0$ die Aussage, daß Wärme ohne Zustandsänderungen in der Umgebung in Arbeit verwandelt werden kann, während es nicht möglich ist, Arbeit mit Hilfe eines Kreisprozesses vollständig in Wärme umzuwandeln, ohne daß Zustandsänderungen in der Umgebung zurückbleiben,[2] d. h.

$$Q \underset{\rightarrow}{\equiv} W \quad \text{und} \quad W \underset{\rightarrow}{\geq} Q. \tag{10.6}$$

Für „außergewöhnliche" Systeme kann der zweite Hauptsatz der Thermodynamik also folgendermaßen formuliert werden: Es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art. Ebensowenig existiert ein rückwärts laufendes Perpetuum mobile zweiter Art.

Demnach kann mit Hilfe eines Kreisprozesses bei $T < 0$ ohne „Kompensation" weder Wärme in Arbeit vollständig umgewandelt werden (hier ist das erste Element der „Kompensation" wesentlich) noch Arbeit in Wärme (hier ist das zweite Element der „Kompensation" wesentlich).

Die allgemeine Formulierung des zweiten Hauptsatzes lautet also folgendermaßen: *Es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art. Im Falle „gewöhnlicher" Systeme*

[1]) Gemeint sind Experimente über magnetische Kernresonanzen, die wir hier aber nicht beschreiben können.

[2]) Die Umwandlungen von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme sind also komplementär. Ist die eine Umwandlung ohne Zustandsänderungen in der Umgebung möglich, so ist es die andere nicht, und umgekehrt.

existiert ein rückwärts laufendes Perpetuum mobile zweiter Art, im Falle „außergewöhnlicher“ Systeme mit $T < 0$ jedoch nicht.

Die Begriffe „reversibler“ und „irreversibler“ Prozeß hängen bei negativen absoluten Temperaturen mit der Frage zusammen, ob die umgekehrten Prozesse mit einer nichtkompensierten Umwandlung von Arbeit in Wärme verbunden sind oder nicht. Man nennt einen Übergang aus dem Zustand *1* in den Zustand *2* reversibel, wenn der umgekehrte Prozeß nicht mit einer nichtkompensierten Umwandlung von Arbeit in Wärme zusammenhängt. Ein Übergang von *1* nach *2* wird als irreversibel bezeichnet, wenn der umgekehrte Prozeß mit einer nichtkompensierten Umwandlung von Arbeit in Wärme verbunden ist.

Die Definitionen des „quasistatischen“ und „nichtstatischen“ Prozesses bleiben im Falle negativer absoluter Temperaturen erhalten.

In Abschn. 3.6. fanden wir mit Hilfe von (3.1) oder (10.5) für nichtstatische Prozesse, die in gewöhnlichen Systemen verlaufen, die Beziehungen

$$T\,\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + \delta W \tag{10.7}$$

und (für ein adiabatisch abgeschlossenes System)

$$\mathrm{d}S > 0. \tag{10.8}$$

Analog ergibt sich unter Verwendung der Relationen (10.6), die den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für $T < 0$ darstellen, eine Beziehung für nichtstatische Prozesse in außergewöhnlichen Systemen. Dazu betrachten wir zwei eng benachbarte Zustände *1* und *2* eines solchen Systems mit negativen absoluten

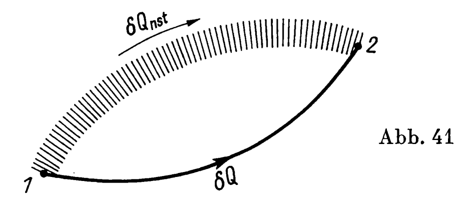


Abb. 41

Temperaturen. Beim nichtstatischen Übergang von *1* nach *2* nehme es die Wärmemenge δQ_{nst} auf und leiste die Arbeit δW_{nst} (s. Abb. 41). Dann gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$\delta Q_{\mathrm{nst}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\mathrm{nst}}. \tag{10.9}$$

Bei einem quasistatischen Übergang von *1* nach *2* möge das System aus einem Thermostaten die Wärmemenge δQ erhalten und die Arbeit δW leisten. Wir haben dann

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \tag{10.10}$$

Subtrahiert man (10.10) von (10.9), so ergibt sich

$$\delta Q_{\mathrm{nst}} - \delta Q = \delta W_{\mathrm{nst}} - \delta W = R. \tag{10.11}$$

Die Größe R muß von Null verschieden sein, da der irreversible Prozeß zwischen *1* und *2* bei $R = 0$ ohne Kompensation in umgekehrter Richtung geführt werden

könnte. $R < 0$ ist ebenfalls ausgeschlossen, da es andernfalls einen Kreisprozeß gäbe, durch den Arbeit restlos in Wärme umgewandelt werden könnte, ohne daß in der Umgebung Zustandsänderungen zurückbleiben. Das ist aber wegen (10.6) unmöglich. In Frage kommt nur der Fall $R > 0$, d. h., daß bei einem Kreisprozeß auf Kosten der Wärme eines Thermostaten Arbeit geleistet wird, was nach (10.6) möglich ist. Es gilt also

$$\delta Q_{\text{nst}} > \delta Q \quad \text{und} \quad \delta W_{\text{nst}} > \delta W$$

und wegen $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$

$$T\,\mathrm{d}S < \delta Q_{\text{nst}}.$$

Für nichtstatische adiabatische Prozesse ($\delta Q_{\text{nst}} = 0$) folgt daraus mit $T < 0$ die Beziehung

$$\mathrm{d}S > 0.$$

Sie besagt, daß die Entropie bei nichtstatischen Prozessen in einem abgeschlossenen System mit negativer absoluter Temperatur zunimmt. Der Satz über die Existenz und Zunahme der Entropie (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik) gilt demnach sowohl für „gewöhnliche" als auch für „außergewöhnliche" Systeme.

Die Grundgleichung der Thermodynamik lautet im Falle von Systemen mit negativen absoluten Temperaturen

$$T\,\mathrm{d}S \leqq \mathrm{d}U + \delta W, \tag{10.12}$$

wobei das Gleichheitszeichen für Gleichgewichts- und das Ungleichheitszeichen für Nichtgleichgewichtsprozesse steht.

Die verschiedenen Aussagen des dritten Hauptsatzes gelten auch für negative absolute Temperaturen, wenn man unter dem absoluten Temperaturnullpunkt den Nullpunkt sowohl der positiven als auch der negativen absoluten Temperatur versteht. Die Punkte $+0$ °K und -0 °K entsprechen völlig verschiedenen physikalischen Zuständen. Ein System befindet sich bei $+0$ °K im Zustand mit der kleinstmöglichen Energie und bei -0 °K im Zustand mit der größtmöglichen Energie. Es kann weder kälter als bei $+0$ °K sein, weil es keine Energie mehr abgeben, noch wärmer als bei -0 °K sein, weil es keine Energie mehr aufnehmen kann. Das Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunkts läßt sich nun folgendermaßen formulieren: Kein System kann mit Hilfe eines beliebig idealisierten Verfahrens durch endlich viele Operationen auf den Nullpunkt der positiven absoluten Temperatur abgekühlt oder auf den Nullpunkt der negativen absoluten Temperatur erwärmt werden.

Die spezifische Wärme strebt sowohl für $+0$ °K als auch für -0 °K gegen Null. Der physikalische Grund dafür besteht darin, daß alle Bestandteile des Systems bei $+0$ °K bzw. -0 °K Zustände mit der kleinsten bzw. größten Energie erreichen, so daß keine weitere Wärme abgegeben bzw. aufgenommen werden kann. Auch für die Temperaturen $\pm\infty$ °K (die im physikalischen Sinne identisch sind, da sie gleichen Werten aller thermodynamischen Größen entsprechen) strebt die spezifische Wärme gegen Null, jedoch aus einem anderen Grund: Bei Annäherung an $\pm\infty$ °K sind die Temperaturänderungen im System bei kleinen Änderungen seiner inneren Energie sehr groß.

2. Im folgenden betrachten wir einige Eigenschaften von Systemen, die sich in Zuständen mit negativer absoluter Temperatur befinden.

a) Aus Gl. (10.4) folgt, daß die Entropie bei einer Wärmezufuhr ($\delta Q > 0$) nicht wie bei positiven absoluten Temperaturen anwächst, sondern abnimmt, so daß das System in einen geordneteren Zustand übergeht.

b) Aus der Grundgleichung der Thermodynamik (10.12) ergibt sich die Richtung des Wärmeaustausches zwischen zwei Körpern mit verschiedenen Temperaturen.

Wir bringen zwei Körper mit den negativen absoluten Temperaturen T_1 und T_2 in Wärmekontakt und nehmen an, daß vom ersten Körper die Wärmemenge δQ auf den zweiten übertragen wird. Da der Prozeß des Wärmeaustausches bei einer endlichen Temperaturdifferenz irreversibel ist, gilt analog zu (3.57) die Ungleichung

$$-\frac{\delta Q}{T_1}+\frac{\delta Q}{T_2}>0,$$

d. h. $T_1 > T_2$. Das bedeutet nach der Temperaturskala (10.2), daß der wärmere Körper spontan Wärme auf den kälteren Körper überträgt. (Man sagt, daß der Körper *1* wärmer als der Körper *2* ist, wenn *2* ohne Änderungen der äußeren Parameter Wärme zugeführt werden muß, damit er sich mit *1* im Gleichgewicht befindet.)

Bei Wärmekontakt zwischen Systemen mit absoluten Temperaturen verschiedener Vorzeichen erfolgt die Wärmeübertragung vom System mit der negativen auf das mit der positiven absoluten Temperatur, d. h. ebenfalls vom wärmeren auf den kälteren Körper.

c) Im Falle negativer absoluter Temperaturen können verschiedene Kreisprozesse ablaufen, z. B. der magnetische Carnotsche Kreisprozeß.

Wir bezeichnen die Temperaturen der beiden Wärmereservoire mit T_1 und T_2 ($T_1 > T_2$). Dann ist der Carnotsche Wirkungsgrad

$$\eta = 1-\frac{T_2}{T_1}.$$

Wegen $T_1 > T_2$ gilt $|T_2| > |T_1|$, $T_2/T_1 > 1$ und $\eta < 0$. Bei negativen absoluten Temperaturen muß man also Arbeit aufwenden, um dem wärmeren Körper Wärme zu entziehen und dem kälteren Körper Wärme zuzuführen. Nach dem ersten Hauptsatz nimmt der kältere Körper dabei eine um den Betrag der geleisteten Arbeit größere Wärmemenge auf, als dem wärmeren Körper entzogen wird. Läßt man die Maschine in umgekehrter Richtung, d. h. als Kältemaschine, arbeiten, so leistet sie neben der Wärmeübertragung vom kälteren zum wärmeren Körper Arbeit. Bringt man anschließend beide Körper in Wärmekontakt, wobei die hochgepumpte Wärme auf den kälteren Körper zurückfließt, so ergibt sich eine periodisch arbeitende Vorrichtung, die auf Kosten der Wärme eines einzigen Körpers (des kälteren!) Arbeit leistet, ohne in der Umgebung Zustandsänderungen zurückzulassen. Im Gebiet negativer absoluter Temperaturen kann also ein Thomson-Plancksches Perpetuum mobile zweiter Art realisiert werden.

Der Carnotsche Wirkungsgrad ist bei negativen absoluten Temperaturen ebenso wie bei positiven kleiner als 1. Das bedeutet, daß Wärmekraftmaschinen sowohl bei positiven als auch bei negativen absoluten Temperaturen mehr Wärme aufnehmen, als Arbeit leisten.

Zwischen Wärmereservoiren mit absoluten Temperaturen verschiedener Vorzeichen ist kein (reversibler) CARNOTscher Kreisprozeß möglich. Durch adiabatische Magnetisierung eines Spinsystems kann man zwar beliebig hohe positive, aber keine negativen absoluten Temperaturen erhalten. Eine ähnliche Situation liegt vor, wenn die absolute Temperatur im Anfangszustand negativ ist. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, kann der Übergang von positiven zu negativen absoluten Temperaturen nur mit Hilfe von nichtstatischen Prozessen realisiert werden.

d) Ein Spinsystem mit negativer absoluter Temperatur wird bei einer adiabatischen Entmagnetisierung nicht wie im Falle positiver absoluter Temperaturen abgekühlt, sondern erwärmt.

e) Die Tatsache, daß Wärme bei negativen absoluten Temperaturen leicht in Arbeit umgewandelt werden kann, ist für praktische Anwendungen sehr wichtig.

Bei negativen absoluten Temperaturen sind die Widerstände der meisten Körper negativ. Systeme mit negativen absoluten Temperaturen können also als Verstärker wirken. Eine elektromagnetische Welle, die durch ein solches System hindurchgeht, wird nicht absorbiert, sondern verstärkt. Diese Eigenschaft ist z. B. für die Funkortung und andere Gebiete der Physik von großer Bedeutung.

10.4. Stabilität der Zustände von Systemen mit negativen absoluten Temperaturen

Wir untersuchen nun die Frage, ob die Zustände mit negativen absoluten Temperaturen stabil sind. Dabei gehen wir wie in den Abschnitten 7.2. und 7.3. von der Grundgleichung der Thermodynamik (10.12) für Systeme mit negativen absoluten Temperaturen aus. Im Falle nichtstatischer Prozesse hat sie die Form

$$T\,\mathrm{d}S < \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V. \tag{10.13}$$

Daraus folgt, daß in abgeschlossenen Systemen ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$) mit $T < 0$ Gleichgewicht besteht, wenn die Entropie maximal ist.

Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für abgeschlossene Systeme mit negativen absoluten Temperaturen besteht also wie im Falle positiver absoluter Temperaturen darin, daß die Entropie maximal sein muß:

$$\Delta S < 0 \quad \text{oder} \quad \delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0. \tag{10.14}$$

Um die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für ein System mit konstantem Volumen oder konstantem Druck, das sich in einem Thermostaten befindet, zu erhalten, transformieren wir (10.13) auf die entsprechenden unabhängigen Veränderlichen. Es ergibt sich

$$\mathrm{d}F > -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{10.15}$$

und

$$\mathrm{d}Z > -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p. \tag{10.16}$$

Aus (10.15) folgt, daß die freie Energie eines Systems mit $T < 0$ bei nichtstatischen isotherm-isochoren Prozessen zunimmt und im Gleichgewichtszustand maximal ist. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet also im betrachteten Fall

$$\Delta F < 0 \quad \text{oder} \quad \delta F = 0, \quad \delta^2 F < 0. \tag{10.17}$$

Analog erhält man mit Hilfe von (10.16) für ein System mit festgehaltener negativer absoluter Temperatur und konstantem Druck als allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta Z < 0 \quad \text{oder} \quad \delta Z = 0, \quad \delta^2 Z < 0. \tag{10.18}$$

Die Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichts in einem solchen System wird entweder unmittelbar durch $\Delta Z < 0$ oder durch $\delta^2 Z < 0$ ausgedrückt. Mit Hilfe von $\Delta Z < 0$ erhält man analog zu (7.25)

$$\Delta T\, \Delta S - \Delta p\, \Delta V < 0. \tag{10.19}$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} < 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

oder

$$C_p > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{10.20}$$

Benutzt man den in Aufgabe 103 berechneten Ausdruck

$$\delta^2 Z = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2,$$

der sich für virtuelle Änderungen von S und V ergibt, so folgt aus $\delta^2 Z < 0$ als Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichts im betrachteten System die Ungleichung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2 < 0.$$

Sie ist für beliebige δS und δV erfüllt, wenn

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right) < 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 < 0 \tag{10.21}$$

gilt. Die erste Ungleichung in (10.21) liefert $\partial^2 U/\partial S^2 = T/C_V < 0$ und mit $T < 0$

$$C_V > 0, \tag{10.22}$$

d. h., die spezifische Wärme bei konstantem Volumen muß positiv sein. Die zweite Ungleichung in (10.21) erhält die Form

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

(vgl. Aufgabe 103). Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{10.23}$$

Die Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichts in einem System mit negativen absoluten Temperaturen sind also dieselben wie im Falle von positiven absoluten Temperaturen. Sie werden durch (10.20) oder durch

$$C_V > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \tag{10.24}$$

ausgedrückt. Da die innere Energie in der Thermodynamik als monoton zunehmende Funktion der Temperatur gewählt wird (was nach Aufgabe 1 immer möglich ist), muß die spezifische Wärme C_V immer positiv sein. Folglich sind Zustände mit negativen absoluten Temperaturen stabil.

Aufgabe

123. Wie groß ist die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ zwischen zwei Körpern mit den Temperaturen $T_1 = 100\ °K$ und $T_2 = -100\ °K$?

11. Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse

Die Leistungsfähigkeit der Thermodynamik zeigt sich darin, daß sie allgemeine Gesetze für quasistatische Prozesse abzuleiten gestattet, ohne auf deren molekularen Mechanismus einzugehen. Die Thermodynamik kann deshalb als ein besonderes, relativ selbständiges Teilgebiet der Physik makroskopischer Systeme angesehen werden.

Über die nichtstatischen Prozesse macht die „klassische“ Thermodynamik keine quantitativen Aussagen, sondern nur solche, die ihre Richtung betreffen. Die Theorie der irreversiblen Prozesse ist nicht Gegenstand der klassischen Thermodynamik. Ihre Entwicklung ist gegenwärtig von großem praktischem Interesse.

Die makroskopische Theorie der irreversiblen Prozesse wurde in den beiden letzten Jahrzehnten geschaffen.

In diesem Kapitel werden wir ihre Postulate und einige ihrer Anwendungen behandeln.

11.1. Postulate der Thermodynamik irreversibler Prozesse

1. Man kennt eine große Zahl von irreversiblen Prozessen, die phänomenologisch durch lineare Beziehungen zwischen Ursache und Wirkung beschrieben werden. Beispiele dafür sind das Wärmeleitungsgesetz (Proportionalität zwischen Wärmestrom und Temperaturgradienten, $\mathfrak{J} = -\varkappa \operatorname{grad} T, \varkappa > 0$), das Diffusionsgesetz (Proportionalität zwischen dem Strom einer Komponente eines Gemisches und dem Gradienten der Konzentration, $\mathfrak{j} = -D \operatorname{grad} c,\ D > 0$), das Ohmsche Gesetz (Proportionalität zwischen Stromdichte und Gradienten des Potentials, $\mathfrak{j} = -\sigma \operatorname{grad} \varphi$), das Newtonsche Gesetz (Proportionalität zwischen der Kraft der inneren Reibung und dem Geschwindigkeitsgradienten, $\mathfrak{F} = -\eta \operatorname{grad} u$) u. a. m.

Finden von diesen Erscheinungen zwei oder mehrere gleichzeitig statt, so überlagern sie sich und ergeben einen neuen Effekt. Zum Beispiel stellen sich bei Überlagerung von Wärmeleitung und elektrischer Leitung die thermoelektrischen Effekte ein, bei Überlagerung von Diffusion und Wärmeleitung die Thermodiffusion usw. Mathematisch kann man diesen Sachverhalt dadurch beschreiben, daß zu den entsprechenden phänomenologischen Beziehungen Zusatzterme hinzugefügt werden. Im Falle der Thermodiffusion ergibt sich z. B.

$$\mathfrak{j} = -D \operatorname{grad} c - \varkappa \operatorname{grad} T,$$

d. h., der bei der Thermodiffusion entstehende Massenstrom wird einerseits durch den Konzentrations- und andererseits durch den Temperaturgradienten hervorgerufen.

Die Ursachen der irreversiblen Prozesse bezeichnet man als thermodynamische Kräfte $X_i (i = 1, 2, \ldots)$ (Temperaturgradient, Gradient der Konzentration, chemische Affinität usw.). Die Kräfte X_i rufen entsprechende Ströme $I_i (i = 1, 2, \ldots)$

hervor (Wärmestrom, Diffusionsstrom, Konzentrationsänderungen der chemisch reagierenden Stoffe usw.). Sie sind häufig Änderungsgeschwindigkeiten von Zustandsparametern.

2. Alle angegebenen Gesetze sind empirische (phänomenologische) Gesetze. Sie wurden nicht auf Grund einer einheitlichen Theorie der irreversiblen Prozesse erhalten, die von allgemeinen Vorstellungen über diese Vorgänge ausgehen müßte.

Grundsätzlich sind statistische oder kinetische Theorien der irreversiblen Prozesse, die von mikroskopischen Vorstellungen ausgehen, die vollständigsten. Sie gestatten es, die in den phänomenologischen Gesetzen vorkommenden Koeffizienten ($\varkappa$, D, σ, η usw.) numerisch zu berechnen. Da solche Theorien auf bestimmten molekularen Modellen beruhen, gelten sie nur für bestimmte Klassen von irreversiblen Prozessen. Trotz ihrer physikalischen Vorzüge konnten sie deshalb nicht zum Aufbau einer allgemeinen makroskopischen Theorie führen.

Die in den letzten Jahren entwickelte Theorie der irreversiblen Prozesse beruht auf einer Verallgemeinerung der klassischen Thermodynamik und einer Ausdehnung der linearen Abhängigkeiten, die bei bestimmten irreversiblen Prozessen beobachtet wurden, auf alle übrigen.

Für die erwähnte Verallgemeinerung der klassischen Thermodynamik ist vor allem der Begriff des lokalen Gleichgewichts wichtig. Es ist bekannt, daß die Relaxationszeit mit zunehmenden Abmessungen eines Systems anwächst. Innerhalb einzelner makroskopisch kleiner Teile stellt sich das Gleichgewicht bedeutend früher ein als zwischen ihnen. Makroskopisch kleine Teile eines Systems können sich also selbst dann im Gleichgewicht befinden, wenn dies für das Gesamtsystem nicht zutrifft. Man spricht dann von lokalem Gleichgewicht. Es wird durch bestimmte lokale Werte der Temperatur, des chemischen Potentials und anderer Größen charakterisiert. Die Benutzung thermodynamischer Parameter ist jedoch an die folgenden Voraussetzungen gebunden: Erstens müssen die betrachteten makroskopisch kleinen Teile des Systems (deren Abmessungen klein gegen die des Systems sind) noch sehr viele Teilchen enthalten. Zweitens darf der Zustand des Systems nur wenig vom Gleichgewicht abweichen.

Die Frage, welche Abweichungen vom Gleichgewichtszustand als klein angesehen werden können, ist nur mit Hilfe der Statistik genau zu beantworten. In diesem Zusammenhang ergeben sich offenbar Grenzen für die Gültigkeit der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Im Falle eines idealen Gases zeigt sich, daß man Abweichungen vom Gleichgewicht dann als klein betrachten darf, wenn die Änderung der Temperatur (und anderer Zustandsparameter) über eine mittlere freie Weglänge klein gegen die Temperatur (bzw. die entsprechenden Zustandsparameter) ist.[1])

Die Verallgemeinerung der klassischen Thermodynamik auf irreversible Prozesse geschieht folgendermaßen.

1. Die Grundgleichung der Thermodynamik für quasistatische Prozesse

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \delta W - \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i \tag{11.1}$$

---

[1]) Unter normalen Bedingungen ist die mittlere freie Weglänge von der Größenordnung 10^{-4} cm. Daher gilt die Theorie für ein ideales Gas innerhalb sehr weiter Grenzen. Das läßt die Annahme zu, daß der Gültigkeitsbereich der Thermodynamik irreversibler Prozesse auch in anderen Fällen ziemlich groß ist.

wird auf makroskopisch kleine Teile des Systems angewandt, die sich im lokalen Gleichgewicht befinden. Dabei sind S, U und W auf ein Teilchen oder die Volumeneinheit bezogen, während μ_i das chemische Potential der i-ten Komponente des Systems bedeutet.

2. Es wird angenommen, daß die Entropie wie auch im Gleichgewichtszustand explizit nur von den thermodynamischen Parametern (T, U, μ) und von der Zeit oder von den Koordinaten nur über diese Parameter abhängt.

3. Die gesamte Entropieänderung setzt sich additiv aus den Entropieänderungen in den einzelnen Teilen zusammen.

Außerdem verallgemeinert man die linearen Gesetze, die für bestimmte irreversible Prozesse bekannt sind, in zwei Richtungen, so daß neben die Gl. (11.1) zwei weitere Prinzipien der Thermodynamik irreversibler Prozesse treten, und zwar die *lineare Abhängigkeit* der Ströme von den thermodynamischen Kräften und die *Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen.*

Nach dem zuerst genannten Prinzip ist der Strom I_i den Kräften X_k, die ihn hervorrufen, proportional:

$$I_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k, \qquad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{11.2}$$

Die Größen L_{ik} bezeichnet man als *phänomenologische (kinetische) Koeffizienten.* Die L_{ii} bestimmen z. B. die Wärmeleitfähigkeit, den Diffusionskoeffizienten, die elektrische Leitfähigkeit usw. Die Größen L_{ik} mit $i \neq k$ entsprechen überlagerten Erscheinungen (Thermodiffusionskoeffizient usw.).

Die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen besagen, daß die Matrix der kinetischen Koeffizienten bei entsprechender Wahl der Ströme I_i und Kräfte X_i symmetrisch sein muß:

$$L_{ik} = L_{ki}, \qquad i, k = 1, 2, \ldots, n. \tag{11.3}$$

Auf Grund der Onsager-Relationen besteht zwischen je zwei überlagerten Erscheinungen im stationären Zustand ein Zusammenhang (z. B. zwischen der Thermodiffusion, bei der ein Temperaturgradient einen Gradienten der Konzentration hervorruft, und dem umgekehrten Effekt, bei dem ein Gradient der Konzentration einen Temperaturgradienten erzeugt).

Die Wahl der zu den Strömen gehörenden thermodynamischen Kräfte wird durch die Grundgleichung der Thermodynamik irreversibler Prozesse

$$\dot{S} = \sum_i I_i X_i \tag{11.4}$$

für die zeitliche Änderung der Entropie bestimmt. Diese Beziehung, die auch als *Gleichung der Entropieerzeugung* bezeichnet wird, soll im folgenden abgeleitet werden.

Der Zustand eines adiabatisch abgeschlossenen Systems werde durch die Parameter $a_1, a_2, \ldots, a_n$ (Konzentration, Energie usw.) mit den Gleichgewichtswerten $a_1^0, a_2^0, \ldots, a_n^0$ charakterisiert. Nichtgleichgewichtszustände beschreiben wir durch die Abweichungen der Parameter a_i von den Werten a_i^0, d. h. durch die Differenzen $\alpha_i = a_i - a_i^0$, $i = 1, 2, \ldots, n$. Im Gleichgewicht ist S maximal, und alle Para-

meter α_i sind gleich Null. Die Entropieänderung beim Übergang zu einem Nichtgleichgewichtszustand ist negativ und kann in erster Näherung in der Form

$$\Delta S = S - S_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} \alpha_i \alpha_k \tag{11.5}$$

geschrieben werden, wobei $\sum_{i,k} g_{ik} \alpha_i \alpha_k$ eine positiv definite quadratische Form darstellt.

Wie schon gesagt wurde, bedeuten die Ströme I_i die Änderungsgeschwindigkeiten der Zustandsparameter α_i:

$$I_i = \dot{\alpha}_i, \qquad i = 1, 2, \ldots, n.$$

Die Kräfte X_i sind als Ursachen für die Entropiezunahme bei Änderungen der Parameter α_i durch die Gleichungen

$$X_i = \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \alpha_i} = -\sum_{k=1}^{n} g_{ik} \alpha_k \tag{11.6}$$

definiert. Aus (11.5) und (11.6) folgt (11.4):

$$\dot{S} = -\sum_{i,k} g_{ik} \dot{\alpha}_i \alpha_k = \sum_i I_i X_i .$$

Die thermodynamische Theorie eines beliebigen irreversiblen Prozesses besteht nun darin, daß die Ströme I_i und die Kräfte X_i durch Berechnung von $\dot{S}$ aus (11.4) bestimmt und anschließend die Gln. (11.2) und (11.3) angewandt werden.

Die linearen Abhängigkeiten (11.2) und die ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen (11.3) lassen sich statistisch begründen. In der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse werden diese Relationen jedoch als neue Prinzipien aufgefaßt, die durch Verallgemeinerung experimenteller Tatsachen erhalten wurden.

Der ONSAGERsche Beweis für die Symmetrie der kinetischen Koeffizienten in den Indizes i und k beruht auf der mikroskopischen Reversibilität (d. h. der Invarianz der mikroskopischen Bewegungsgesetze gegenüber Zeitumkehr), der Theorie der Fluktuationen sowie der Tatsache, daß die Fluktuationen nach den gewöhnlichen makroskopischen Gesetzen für irreversible Prozesse abklingen.

3. Wir bestimmen noch die lokale Entropieerzeugung für den Fall der Wärmeleitung in einem homogenen isotropen Festkörper.

Dazu betrachten wir die Energie- und Entropiebilanz in einem Teilvolumen des ungleichmäßig erwärmten Körpers. Die innere Energie je Masseneinheit ist eine Funktion der Koordinaten und der Zeit: $U = U(x, y, z; t)$. Die Wärmestromdichte werde mit $\mathfrak{J}$ bezeichnet.

Wir vernachlässigen die Wärmeausdehnung des herausgegriffenen Teilvolumens und den damit verbundenen Energieverlust sowie den Teilchenstrom, der im Falle eines Festkörpers vorhanden ist. Dann gilt wegen (11.1)

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S. \tag{11.7}$$

Auf Grund des Energieerhaltungssatzes haben wir

$$\varrho \frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathfrak{J}$$

oder

$$\varrho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{J} = 0, \tag{11.8}$$

wobei ϱ die Massendichte ist. Aus (11.7) und (11.8) folgt

$$\varrho \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathfrak{J} = 0$$

oder

$$\varrho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{\mathfrak{J}}{T} = -\frac{1}{T^2} (\mathfrak{J}, \operatorname{grad} T), \tag{11.9}$$

da

$$\operatorname{div} \frac{\mathfrak{J}}{T} \equiv \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathfrak{J} + \left(\mathfrak{J}, \operatorname{grad} \frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathfrak{J} + \frac{1}{T^2} (\mathfrak{J}, \operatorname{grad} T)$$

gilt. Gl. (11.9) kann in der Form

$$\varrho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = \Theta \tag{11.10}$$

geschrieben werden. Die Größe $\mathfrak{S} = \mathfrak{J}/T$ ist dabei die Entropiestromdichte und $\Theta = -(\mathfrak{J}, \operatorname{grad} T)/T^2$ der lokale Entropiezuwachs je Zeiteinheit. Da nach dem zweiten Hauptsatz niemals spontan Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen kann, ist das Skalarprodukt $(\mathfrak{J}, \operatorname{grad} T)$ negativ, die Größe Θ also positiv. Diese Schlußfolgerung ergibt sich auch aus (11.2); denn es gilt

$$\Theta = -\frac{1}{T^2} (\mathfrak{J}, \operatorname{grad} T) = \frac{\varkappa}{T^2} (\operatorname{grad} T)^2 \tag{11.11}$$

mit $\varkappa > 0$. Nimmt man umgekehrt entsprechend dem zweiten Hauptsatz $\Theta > 0$ an, so folgt mit Hilfe von (11.11) die Relation $\varkappa > 0$.

Der Ausdruck (11.11) für den lokalen Entropiezuwachs kann auch in der Form

$$\Theta = \frac{1}{T} (\mathfrak{J}, \mathfrak{K}) = \frac{1}{T} (I_x K_x + I_y K_y + I_z K_z)$$

oder

$$\Theta = \frac{1}{T} \sum_i I_i K_i \tag{11.12}$$

geschrieben werden. Durch Vergleich von (11.12) mit (11.4) findet man, daß die Koeffizienten K_i den thermodynamischen Kräften proportional sind:

$$K_i = T X_i.$$

11.2. Thermoelektrische Erscheinungen

Man kennt in isotropen Körpern die folgenden drei thermoelektrischen Erscheinungen:

1. SEEBECK-*Effekt.* An der Verbindungsstelle von zwei verschiedenen Leitern mit unterschiedlichen Temperaturen entsteht eine elektromotorische Kraft (Thermokraft).

2. PELTIER-*Effekt.* An der Verbindungsstelle von zwei verschiedenen Leitern mit gleichen Temperaturen, durch die ein Strom fließt, wird eine Wärmemenge erzeugt bzw. vernichtet (PELTIERsche Wärme), die der Stromstärke proportional ist.

3. THOMSON-*Effekt.* Besteht in dem oben beschriebenen Leiterkreis ein Temperaturgradient, so wird beim Durchgang eines elektrischen Stroms außer der JOULEschen Wärme eine zusätzliche Wärmemenge erzeugt bzw. vernichtet (THOMSONsche Wärme), die dem Temperaturgradienten und der Stromstärke proportional ist.

Wir wollen die Theorie dieser Effekte aus den Grundannahmen der Thermodynamik irreversibler Prozesse entwickeln.

Dazu müssen wir wie im Falle der Wärmeleitung den lokalen Entropiezuwachs Θ für einen Leiter bestimmen, in dem ein Strom fließt und ein Temperaturgradient besteht. Dabei gehen wir von den Gln. (11.1) bis (11.4) aus.

Das elektrische Feld $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi$ rufe einen Strom der Dichte $\mathfrak{j}$ hervor, der durch Transport von Ladungen der Größe $-e$ ($e > 0$) entsteht (φ ist das elektrische Potential). Die Volumenänderung des herausgegriffenen Metallstückes, die es beim Fließen des Stroms erfährt, soll vernachlässigt werden.

Bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes müssen im Gleichgewichtszustand bekanntlich nicht die chemischen Potentiale μ, sondern die elektrochemischen Potentiale $\overline{\mu} = \mu - e\varphi$ übereinstimmen.

Wird μ auf 1 Mol der bewegten Ladungsträger bezogen, so bestimmt $\mathrm{d}N$ die Zahl der Mole dieser Teilchen, die im betrachteten Metallstück enthalten sind. Gl. (11.1) lautet dann

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - (\mu - F\varphi)\,\mathrm{d}N. \tag{11.13}$$

Dabei bezeichnet $F = eN_0 = 96500$ Coul die absolute Größe der Ladung von 1 Mol Elektronen, die FARADAYsche Zahl (N_0 bedeutet die LOSCHMIDTsche Zahl). Es gilt also $\mu/F = \mu/eN_0 = \xi/e$ ($\xi = \mu/N_0$ ist das chemische Potential eines Elektrons).[1] Mit Hilfe von (11.13) folgt

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial t} - \frac{1}{T}(\mu - F\varphi)\frac{\partial N}{\partial t}. \tag{11.14}$$

Die Größen $\partial N/\partial t$ und $\partial U/\partial t$ ergeben sich aus dem Ladungs- bzw. Energieerhaltungssatz. Setzt man die so erhaltenen Ausdrücke in die Gl. (11.14) ein, so entsteht eine Beziehung für Θ.

Die Zahl der Ladungsträger in 1 g Metall ist gleich $N_0 N$, wobei N ihre Molzahl in 1 g Metall bedeutet. Die Massendichte der Elektronen (d. h. die Masse der Elektronen in 1 cm³ Metall) bezeichnen wir mit ϱ. Dann ist die Ladung je Volumeneinheit gleich $-\varrho N_0 N e$. Auf Grund des Ladungserhaltungssatzes gilt

$$-\frac{\partial}{\partial t}(-\varrho N_0 N e) = \operatorname{div}\mathfrak{j}.$$

[1] Die Größe $-\operatorname{grad}(\xi/e)$ stellt das elektrische Feld (Kontaktfeld) dar, das durch die Inhomogenität des Leiters hervorgerufen wird. Auf die Entstehung eines Stroms hat es keinen Einfluß [vgl. (11.23)].

Daraus folgt

$$\varrho \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{F} \operatorname{div} \mathfrak{j}. \tag{11.15}$$

Beim Durchgang eines elektrischen Stroms wird die Volumeneinheit je Sekunde infolge des Wärmestroms die Energie div $\mathfrak{J}$ verlieren und die JOULEsche Wärme $(\mathfrak{j}, \mathfrak{E})$ sowie die potentielle Energie

$$\frac{\partial}{\partial t}(-\varrho\, N_0 Ne)\,\varrho = -\,\varphi \operatorname{div} \mathfrak{j}$$

infolge einer Aufladung des Leiters aufnehmen.

Der Energiesatz lautet also

$$\varrho \frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathfrak{J} + (\mathfrak{j}, \mathfrak{E}) - \varphi \operatorname{div} \mathfrak{j}. \tag{11.16}$$

Setzt man (11.15) und (11.16) in (11.14) ein, so folgt

$$\varrho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \frac{1}{T}\left[\mathfrak{J} + \frac{\xi}{e}\mathfrak{j}\right] =$$

$$= \frac{1}{T}\left\{\left(\mathfrak{J}, -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T\right) + \left(\mathfrak{j}, \mathfrak{E} + T \operatorname{grad} \frac{\xi}{eT}\right)\right\}. \tag{11.17}$$

Diese Gleichung zeigt, daß sich die Entropie in einem bestimmten Volumen sowohl durch Entropiezufluß von außen als auch durch irreversible Prozesse, die innerhalb des betrachteten Volumens stattfinden, ändern kann. Die Gl. (11.17) läßt sich in der Form

$$\varrho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = \Theta \tag{11.18}$$

schreiben. Dabei ist $\mathfrak{S} = \frac{1}{T}\left[\mathfrak{J} + \frac{\xi}{e}\mathfrak{j}\right]$ die Entropiestromdichte und

$$\Theta = \frac{1}{T}\left\{\left(\mathfrak{J}, -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T\right) + \left(\mathfrak{j}, \mathfrak{E} + T \operatorname{grad} \frac{\xi}{Te}\right)\right\} \tag{11.19}$$

der lokale Entropiezuwachs je Zeiteinheit.

Der Ausdruck (11.19) für Θ besitzt dieselbe Form wie in (11.4) oder (11.12):

$$\Theta = \frac{1}{T} \sum_i I_i K_i.$$

Die Größe Θ ist also eine lineare Funktion der Ströme $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{j}$, die auf Grund der Beziehung (11.2) selbst wieder lineare Funktionen der Koeffizienten in (11.19) sind.

Folglich gilt

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J} &= -L_{11}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T + L_{12}\left(\mathfrak{E} + T\operatorname{grad}\frac{\xi}{Te}\right), \\ \mathfrak{j} &= -L_{21}\frac{1}{T}\operatorname{grad} T + L_{22}\left(\mathfrak{E} + T\operatorname{grad}\frac{\xi}{eT}\right). \end{aligned}\right\} \tag{11.20}$$

Wegen (11.3) haben wir

$$L_{12} = L_{21}. \tag{11.21}$$

Durch Auflösung der Gln. (11.20) nach $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{E}$ ergibt sich

$$\mathfrak{J} = -\varkappa \operatorname{grad} T - \Pi\,\mathfrak{j}, \tag{11.22}$$

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{\sigma}\,\mathfrak{j} - \alpha \operatorname{grad} T - \operatorname{grad}\frac{\xi}{e}, \tag{11.23}$$

wobei die Koeffizienten $\varkappa$, Π, α und $1/\sigma$ durch L_{11}, L_{12}, L_{21} und L_{22} ausgedrückt werden können. Ihre Bedeutung ergibt sich leicht aus der Diskussion von (11.22) und (11.23).

Bei fehlendem elektrischem Strom folgt aus (11.22) $\mathfrak{J} = -\varkappa \operatorname{grad} T$; unter dieser Bedingung ist $\varkappa$ also die Wärmeleitfähigkeit. Nach (11.23) gilt bei Abwesenheit eines Temperaturgradienten im homogenen Leiter die Beziehung $\mathfrak{j} = \sigma\,\mathfrak{E}$, d. h., σ ist die elektrische Leitfähigkeit. Für $\mathfrak{j} = 0$ folgt aus (11. 23), daß in einem Leiter durch die Gradienten von T und ξ ein elektrisches Feld erzeugt wird ($\mathfrak{E} = -\alpha \operatorname{grad} T - \operatorname{grad} \xi/e$). Den Koeffizienten α bezeichnet man als differentielle Thermokraft. Bei verschwindendem Temperaturgradienten ist der Wärmestrom $\mathfrak{J}$ nach (11.22) gleich $\Pi\mathfrak{j}$, also ungleich Null, falls ein Ladungstransport stattfindet. Die Größe Π heißt Peltier-Koeffizient. Wie wir sehen werden, hängt sie mit dem Peltier-Effekt zusammen.

Auf Grund der Reziprozitätsbeziehung (11.21) genügen die Koeffizienten Π und α der Beziehung

$$\Pi = \alpha\, T, \tag{11.24}$$

die zuerst von Thomson abgeleitet wurde, allerdings auf anderem Wege. Man bezeichnet sie als *zweite* Thomson*sche Gleichung.* Wir sehen, daß sie einen Spezialfall des Onsagerschen Prinzips darstellt.

Mit Hilfe der erhaltenen Gleichungen untersuchen wir nun die thermoelektrischen Erscheinungen im einzelnen.

1. Seebeck-*Effekt.* Wir betrachten einen offenen Stromkreis, der sich aus zwei verschiedenen Leitern mit unterschiedlichen Temperaturen zusammensetzt. Nach (11.23) entsteht zwischen beiden Leitern außer der Kontaktspannung eine elektromotorische Kraft, die von der physikalischen Natur der Leiter (α) und ihren Temperaturen abhängt:

$$\varphi_{T_2} - \varphi_{T_1} = \int_1^2 \alpha\, \mathrm{d}T.$$

Ist der Kreis geschlossen und besitzen die Verbindungsstellen die Temperaturen T_1 und T_2, so wird in ihm die Thermokraft

$$\oint (\mathfrak{E}_t, \mathrm{d}\mathfrak{l}) = \oint \alpha \,\mathrm{d}T = \int_1^2 \alpha_2 \,\mathrm{d}T + \int_2^1 \alpha_1 \,\mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2 - \alpha_1) \,\mathrm{d}T$$

erzeugt. Für den Fall einer kleinen Temperaturdifferenz ergibt sich

$$\oint (\mathfrak{E}_t, \mathrm{d}\mathfrak{l}) = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2 - \alpha_1) \,\mathrm{d}T \approx (\alpha_2 - \alpha_1)\,(T_2 - T_1).$$

In einem geschlossenen Kreis kann also nur dann eine Thermokraft entstehen, wenn er aus verschiedenen Metallen besteht und die Temperaturen der Verbindungsstellen verschieden sind.

Der Ursprung der Thermokraft ist darin zu sehen, daß die Ladungsträger unter dem Einfluß eines Temperaturgradienten neu verteilt werden.

2. Peltier-*Effekt.* Wir betrachten einen thermisch homogenen Leiterkreis, durch den ein Strom hindurchgeht. Auf Grund der Gl. (11.22) fließt in diejenige Verbindungsstelle, die der Strom $\mathfrak{j}$ in Richtung von *2* nach *1* passiert, je Sekunde die Energie $\Pi_2\,\mathfrak{j}$ hinein und aus ihr die Energie $\Pi_1\,\mathfrak{j}$ heraus (beide Leiter mögen einen Querschnitt von 1 cm^2 besitzen). An der Verbindungsstelle wird also die Wärmemenge $(\Pi_2 - \Pi_1)\,\mathfrak{j}$ abgegeben. Diese Erscheinung bezeichnet man als Peltier-Effekt. Unser Ergebnis, daß die Peltier-Wärme der Stromstärke proportional ist, entspricht der Erfahrung.

3. Thomson-*Effekt.* Durch einen thermisch inhomogenen Leiterkreis fließe der Strom $\mathfrak{j}$. Das System sei chemisch homogen. Wir suchen die lokale Energieänderung $\varrho\,\partial U/\partial t$ je Zeit- und Volumeneinheit. Setzt man die Ausdrücke (11.22) und (11.23) für $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{E}$ in (11.16) ein, so ergibt sich im Falle eines konstanten oder nur schwach veränderlichen Stromes (d. h. für $\operatorname{div} \mathfrak{j} = 0$) die Beziehung

$$\varrho \frac{\partial U}{\partial t} = \operatorname{div} (\varkappa \operatorname{grad} T) + \frac{j^2}{\sigma} + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha\right) (\mathfrak{j}, \operatorname{grad} T). \tag{11.25}$$

Daraus folgt, daß die lokale Energieänderung in einem thermisch inhomogenen System neben der Wärmeleitung [$\operatorname{div} (\varkappa \operatorname{grad} T)$] und der Erzeugung von Jouleescher Wärme [j^2/σ] auch noch durch eine dritte Ursache hervorgerufen wird, die auf dem Zusammenwirken von Wärme- und elektrischer Leitung beruht [$(\partial \Pi/\partial T - \alpha)\,(\mathfrak{j}, \operatorname{grad} T)$].

Man bezeichnet die Wärmemenge, die infolge der Temperaturinhomogenität im stromdurchflossenen Leiter zusätzlich erzeugt wird, als Thomsonsche Wärme und die beschriebene Erscheinung als Thomson-Effekt. Die Thomsonsche Wärme wird

$$q_{\mathrm{T}} = \tau\,(\mathfrak{j}, \operatorname{grad} T)$$

gesetzt, wobei τ der Thomson-Koeffizient ist. Aus unserer Betrachtung folgt die Relation

$$\tau = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha, \tag{11.26}$$

die man als *erste* Thomson*sche Beziehung* bezeichnet.

Je nach dem Vorzeichen von (j, grad T) kann die THOMSONsche Wärme positiv oder negativ sein. Bei einer Umkehr der Richtung von j oder grad T ändert sich auch das Vorzeichen von q_T. Aus diesem Grund sagt man mitunter, der THOMSON-Effekt sei „umkehrbar". Das hat jedoch nichts mit dem Begriff der Reversibilität zu tun, der auf Grund des zweiten Hauptsatzes eingeführt wurde. Im thermodynamischen Sinn ist der THOMSON-Effekt irreversibel, da er Teil eines Prozesses ist, der mit solchen Erscheinungen wie Wärmeleitung und -abgabe untrennbar zusammenhängt.

Aufgaben

124. Man drücke den PELTIER-Koeffizienten Π, den THOMSON-Koeffizienten τ und die differentielle Thermokraft α durch den Entropiestrom aus, der durch den Transport geladener Teilchen hervorgerufen wird.

125. Man bestimme die Form der thermodynamischen Kräfte für die folgenden irreversiblen Prozesse: **a)** Wärmeleitung, **b)** elektrische Leitung und **c)** Diffusion.

Lösungen der Aufgaben

1. Aus dem zweiten Postulat der Thermodynamik folgt, daß die inneren Energien U_1 und U_2 zweier Teilsysteme, deren Zustände durch a_1, T_1 und a_2, T_2 bestimmt werden, im thermodynamischen Gleichgewicht Funktionen der Form

$$U_1 = U_1(a_1, T_1), \qquad U_2 = U_2(a_2, T_2)$$

sind. Wegen $T_1 = T_2$ gilt

$$T_1(a_1, U_1) = T_2(a_2, U_2). \tag{1}$$

Da die Gesamtenergie des Systems eindeutig auf die Teilsysteme verteilt ist, besitzt Gl. (1) bei vorgegebenen Werten von a_1, a_2 und U_2 genau eine Lösung U_1. Daraus folgt, daß $T_1(a_1, U_1)$ eine monotone Funktion von U_1 ist.

Die Energien aller Teilsysteme nehmen bei steigender Gesamtenergie des Systems gleichzeitig zu. Daher sind T_1, T_2, T_3, ... alle entweder monoton wachsende oder monoton fallende Funktionen der entsprechenden Größen U_1, U_2, U_3, ... Da monoton fallende Funktionen in einfacher Weise in monoton wachsende transformiert werden können, ist es immer möglich, die Temperaturfunktion $T = T(a, U)$ so zu wählen, daß T mit steigendem U zunimmt. Bei dieser Wahl der Temperaturfunktionen ist die Ableitung $(\partial U/\partial T)_a$ für alle Körper positiv.

2. Der Zustand eines Systems wird durch die Temperatur T und die äußeren Parameter $a_1, a_2, \ldots, a_n$ bestimmt. Im Ausdruck

$$\delta W = \sum_i A_i \, \mathrm{d} a_i \tag{1}$$

für die infinitesimale Arbeit kommt das Differential der Temperatur nicht vor, d. h., der Koeffizient bei $\mathrm{d}T$ in (1) ist gleich Null.

Wäre (1) das vollständige Differential einer Zustandsfunktion, so müßte

$$\frac{\partial A_i}{\partial T} = \frac{\partial 0}{\partial a_i} = 0$$

gelten. Das würde bedeuten, daß die verallgemeinerten Kräfte (z. B. der Druck) nicht von der Temperatur abhängen, was jedoch dem Postulat der Thermodynamik über die Existenz einer Zustandsgleichung $A = A(a_1, a_2, \ldots, a_n; T)$ widerspricht.

3. Die infinitesimale Arbeit gegen den Druck p ist $\delta W = p \, \mathrm{d}V$. Für $p = \text{const}$ ergibt sich daraus

$$W = p(V_2 - V_1).$$

Dabei bedeuten V_1 und V_2 das Molvolumen von Wasser bzw. Dampf. Mit $V_2 \gg V_1$ folgt

$$W = pV_2 = p\frac{RT}{p} = RT = 2 \cdot 373 \text{ cal} \approx 318{,}5 \text{ kpm}.$$

Die Verdampfungswärme von 1 Mol Wasser beträgt

$$Q = \lambda m = 539 \cdot 18 \text{ cal} \approx 4142 \text{ kpm}$$

($\lambda = 539$ cal/g ist die spezifische Bildungswärme von Wasserdampf). Die Differenz $Q - W$ (die groß gegen W ist) wird als Arbeit gegen die inneren Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen bei der Verdampfung benötigt.

4. Die Abhängigkeit der Magnetisierung $\mathfrak{M}$ vom Magnetfeld $\mathfrak{H}$ in einem Ferromagnetikum wird im (H, M)-Diagramm durch eine Hysteresisschleife dargestellt (Abb. 42). Die infinitesimale Magnetisierungsarbeit ist

$$\delta W = -H \, \mathrm{d}M.$$

In Abb. 42 entspricht sie der schraffierten Fläche. Die Arbeit je Volumeneinheit des Solenoidkerns ist bei einem vollen Umlauf auf der Hysteresisschleife

$$W = -\oint H \, \mathrm{d}M = -S,$$

d. h. bis auf das Minuszeichen gleich dem Flächeninhalt S des Gebietes, das von der Hysteresisschleife umrandet wird. (Drückt man H und M in CGS-Einheiten aus, so werden der Flächeninhalt S und folglich die Arbeit W in erg gemessen.)

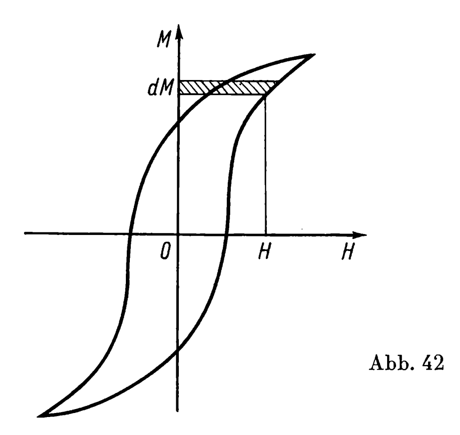


Abb. 42

5. In der Thermodynamik zählt man die Arbeit positiv, wenn sie vom System an äußeren Körpern geleistet wird. Bei der Erzeugung eines elektrischen Feldes in einem Dielektrikum besitzt die Arbeit der äußeren Quellen also ein anderes Vorzeichen als die des Dielektrikums.

Wir wollen die infinitesimale Arbeit eines isotropen Dielektrikums bestimmen, in dem sich die dielektrische Verschiebung um $\mathrm{d}D$ ändert. Dazu nehmen wir an, daß sich das Dielektrikum zwischen den Belegungen eines Plattenkondensators befindet und die Dielektrizitätskonstante ε besitzt. Der Flächeninhalt der Kondensatorplatten sei jeweils gleich S und ihr gegenseitiger Abstand gleich d. Bei Ladungsdichten $\pm\sigma$ auf den Belegungen erhält man im Dielektrikum die dielektrische Verschiebung $D = 4\pi\sigma$ und die Feldstärke $E = 4\pi\sigma/\varepsilon$. Die Potentialdifferenz zwischen den Belegungen beträgt $\varphi_2 - \varphi_1 = Ed = 4\pi\sigma d/\varepsilon$. Wird von einer Platte die Ladung de auf die andere Platte übertragen, so leisten die äußeren Kräfte die Arbeit $(\varphi_2 - \varphi_1)\,\mathrm{d}e = Ed\,\mathrm{d}e$. Die Arbeit des Dielektrikums ist also

$$\delta W_1 = -Ed\,\mathrm{d}e$$

oder

$$\delta W_1 = -E\, dS\, \mathrm{d}\left(\frac{D}{4\pi}\right) = -\frac{V}{4\pi} E\, \mathrm{d}D$$

($de = S\, \mathrm{d}\sigma$, $S\, d = V$ mit V als Volumen des Dielektrikums).

Für die Polarisationsarbeit eines isotropen Dielektrikums je Volumeneinheit findet man damit

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E\, \mathrm{d}D$$

bzw. (wegen $D = E + 4\pi P$)

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E\, \mathrm{d}E - E\, \mathrm{d}P = -\mathrm{d}\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) - E\, \mathrm{d}P.$$

Hierin beschreibt der erste Term die Arbeit für die Anregung des elektrischen Feldes ($E^2/8\pi$ ist die Energiedichte des elektrischen Feldes im Vakuum), während der zweite Term

$$W_e = -E\, \mathrm{d}P$$

die eigentliche Polarisationsarbeit eines isotropen Dielektrikums je Volumeneinheit darstellt.

6. Eine Welle, die sich auf der Saite in Richtung der x-Achse mit der Geschwindigkeit v und der Frequenz ν ausbreitet, kann in der Form

$$y = a \cos \omega \left(t - \frac{x}{v}\right)$$

geschrieben werden. Dabei bedeutet a die Amplitude der Welle (s. Abb. 43).

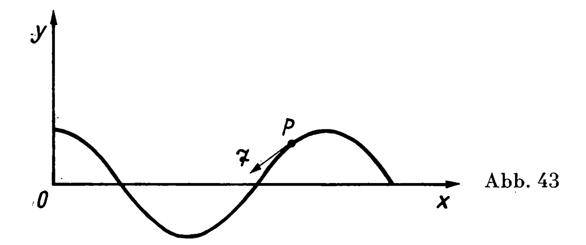


Abb. 43

Die in diesem Fall wirkende Kraft ist die Saitenspannung $\mathfrak{T}$, die wir für kleine Schwingungen als zeitlich und räumlich konstant ansehen können. Der linke Teil der Saite greift am rechten im Punkt P mit der Kraft T in Richtung der jeweiligen Tangente an.

Da es sich um transversale Schwingungen handelt, wird der Punkt P in der Zeit $\mathrm{d}t$ um

$$\mathrm{d}y = \frac{\partial y}{\partial t} \mathrm{d}t$$

verschoben, während die Arbeit in der Zeit $\mathrm{d}t$

$$\delta W = T\, \mathrm{d}y \cos \widehat{T y} = -T\, \mathrm{d}y \sin \widehat{T x}$$

ist. Für kleine Schwingungen gilt

$$\sin \widehat{Tx} \approx \tan \widehat{Tx} = \frac{\partial y}{\partial x}.$$

Damit folgt

$$\delta W = -T \frac{\partial y}{\partial x} \mathrm{d}y = -T \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t} \mathrm{d}t.$$

Für die Arbeit während einer Periode τ ergibt sich

$$W = -T \int_0^{\tau} \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t} \mathrm{d}t = \frac{Ta^2 \omega^2}{v} \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2 \omega \left(t - \frac{x}{v}\right) \mathrm{d}t = \frac{\pi T a^2 \omega}{v}.$$

Sie ist positiv, da sich die Welle von links nach rechts ausbreitet und der linke Teil der Saite während einer Periode auf den rechten die Energie $\pi T a^2 \omega / v$ überträgt. Bei der Wellenausbreitung längs der Saite wird also Energie transportiert, wobei auf eine Wellenlänge der Anteil $\pi T a^2 \omega / v$ entfällt. Bei Schwingungen, die sich von rechts nach links ausbreiten, ist die Arbeit negativ, weil $y = a \cos \omega\, (t + x/v)$ gilt und die Energie vom rechten Teil der Saite auf den linken übertragen wird.

7. Aus dem zweiten Postulat der Thermodynamik ergibt sich die Existenz der thermischen Zustandsgleichung $A = A(T, a)$. Daher gilt

$$\mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \mathrm{d}a + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \mathrm{d}T.$$

Für $\mathrm{d}A = 0$ erhält man

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = -1.$$

Mit $A = p$ und $a = V$ ergibt sich daraus

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1.$$

8. Die thermischen Koeffizienten sind durch die Beziehungen

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \qquad \gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

definiert, woraus die Gleichung

$$\frac{\alpha}{\beta\gamma} = -p_0 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

folgt. Auf Grund der in Aufgabe 7 abgeleiteten Identität

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$$

ergibt sich für die thermischen Koeffizienten die Beziehung

$$\alpha = p_0 \beta \gamma .$$

9. Die VAN DER WAALSsche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

kann in der Form

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0$$

geschrieben werden. Man ersieht daraus, daß bei vorgegebener Temperatur T einem Wert von p drei Werte von V entsprechen können, so daß im (V, p)-Diagramm (Abb. 44) eine zur Abszissenachse parallele Gerade (Isobare) eine Isotherme im allgemeinen in drei Punkten schneidet. Bei genügend hohen Temperaturen sind zwei Wurzeln der Gleichung

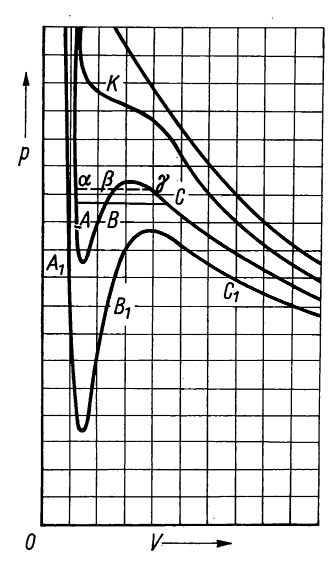


Abb. 44

imaginär, d. h., zu jedem Druck gehört nur ein Volumen. Bei tieferen Temperaturen entsprechen einem bestimmten Druck drei reelle Werte des Volumens. Von diesen drei Werten (α, β und γ in Abb. 44) sind nur die „äußeren", α und γ, in der Natur realisiert. Der Zustand β erweist sich als absolut instabil und existiert nicht. In einem stabilen Zustand muß der Druck bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Volumen kleiner werden (siehe Abschn. 7.3.). Der Punkt α entspricht dem flüssigen und der Punkt γ dem gasförmigen

Zustand, wobei jedoch nur der Zustand α stabil ist. Durch isotherme Kompression eines Gases kommt man erfahrungsgemäß auf der theoretischen Kurve nur bis zu dem definierten Punkt C, in dem die Kondensation einsetzt. Im Gleichgewicht existieren der gasförmige Zustand C und der flüssige Zustand A nebeneinander. Temperaturen und Drücke sind für C und A gleich. Die Koexistenz der beiden Zustände bei der isothermen Kompression dauert so lange, bis das gesamte Gas verflüssigt ist. Der Zustand α ist also stabil und der Zustand γ metastabil.

Die Lage der Geraden CBA relativ zur theoretischen Kurve wird durch die MAXWELLsche Regel bestimmt, die man leicht mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes ableiten kann (vgl. Aufgabe 47). Danach müssen die beiden Flächen, die durch die VAN DER WAALSsche Isotherme und die Gerade CBA begrenzt werden, gleich sein.

Mit steigender Temperatur werden die Differenz zwischen den Volumina V_C und V_A sowie die Strecke AC immer kleiner. Bei einer bestimmten Temperatur fallen die Punkte A, B und C zusammen, so daß die Isobare die Isotherme nur in einem Punkt schneidet. Dieser Schnittpunkt ist identisch mit dem Wendepunkt derjenigen Isothermen, die in ihm eine zur Abszissenachse parallele Tangente besitzt. Dieser Wendepunkt charakterisiert den kritischen Zustand des Stoffes. Er heißt *kritischer Punkt* und wird durch die kritische Temperatur T_{kr}, das kritische Volumen V_{kr} und den kritischen Druck p_{kr} definiert. Im kritischen Zustand ist das System, vom makroskopischen Standpunkt aus gesehen, einphasig. (Im einzelnen wird der kritische Zustand in Kap. 9 behandelt.)

Die Koordinaten des kritischen Punktes genügen der VAN DER WAALSschen Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

und den Beziehungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Die kritischen Parameter p_{kr}, V_{kr} und T_{kr} ergeben sich also als simultane Lösung der drei angegebenen Gleichungen. Man findet

$$V_{\mathrm{kr}} = 3b, \qquad p_{\mathrm{kr}} = \frac{a}{27b^2}, \qquad T_{\mathrm{kr}} = \frac{8a}{27Rb}.$$

Diese Größen können auch folgendermaßen bestimmt werden. Da die VAN DER WAALSsche Gleichung im kritischen Zustand drei übereinstimmende Wurzeln besitzt, muß sie die Form

$$(V - V_{\mathrm{kr}})^3 = 0$$

oder

$$V^3 - 3V_{\mathrm{kr}}V^2 + 3V_{kr}^2 V - V_{kr}^3 = 0$$

haben. Vergleicht man die letzte Beziehung mit der VAN DER WAALSschen Gleichung im kritischen Punkt

$$V^3 - \left(\frac{RT_{\mathrm{kr}}}{p_{\mathrm{kr}}} + b\right)V^2 + \frac{a}{p_{\mathrm{kr}}}V - \frac{ab}{p_{\mathrm{kr}}} = 0,$$

so erhält man

$$3V_{\mathrm{kr}} = \frac{RT_{\mathrm{kr}}}{p_{\mathrm{kr}}} + b, \qquad 3V_{\mathrm{kr}}^2 = \frac{a}{p_{\mathrm{kr}}}, \qquad V_{\mathrm{kr}}^3 = \frac{ab}{p_{\mathrm{kr}}}.$$

Durch Division der dritten Gleichung durch die zweite ergibt sich $V_{kr} = 3b$. Daraus folgt mit Hilfe der dritten Beziehung $p_{kr} = a/27b^2$. Aus der ersten Gleichung erhält man $T_{kr} = 8a/27Rb$.

Der kritische Koeffizient $s = RT_{kr}/p_{kr}V_{kr}$ des VAN DER WAALSschen Gases ist demnach gleich $8/3 = 2{,}67$, besitzt also unabhängig von a und b für alle Stoffe den gleichen Wert. In Wirklichkeit ist s für verschiedene Gase verschieden und stets größer als 2,67 (im Mittel gleich 3,7).

10. Für ein Gas, das der ersten DIETERICI-Gleichung

$$p(V-b) = RT\,e^{-\frac{a}{RTV}} \qquad (1)$$

genügt, erhält man die kritischen Parameter aus den Gln. (1), $(\partial p/\partial V)_T = 0$ und $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$. Es gilt

$$p_{kr}(V_{kr}-b) = RT_{kr}\,e^{-\frac{a}{RT_{kr}V_{kr}}},$$

$$p_{kr} = \frac{a}{V_{kr}^2}\,e^{-\frac{a}{RT_{kr}V_{kr}}},$$

$$0 = \frac{a}{RT_{kr}V_{kr}} - 2.$$

Daraus folgt

$$p_{kr} = \frac{a}{4e^2b^2}, \qquad V_{kr} = 2b, \qquad T_{kr} = \frac{a}{4Rb}.$$

Der kritische Koeffizient ergibt sich zu

$$s = \frac{RT_{kr}}{p_{kr}V_{kr}} = \frac{e^2}{2} = 3{,}695$$

und stimmt gut mit den experimentellen Werten überein, die bei vielen Stoffen zwischen 3,5 und 3,95 liegen. Für das VAN DER WAALSsche Gas ist der kritische Koeffizient gleich 2,67 (vgl. Aufgabe 9).

Die DIETERICI-Gleichung geht für großes Volumen V in die VAN DER WAALSsche Gleichung über. Entwickelt man $e^{-a/RTV}$ nach der Größe a/RTV, die für große V klein ist, und bricht die Entwicklung beim zweiten Term ab, so geht die DIETERICI-Gleichung über in die Beziehung

$$p(V-b) = RT\left(1 - \frac{a}{RTV}\right)$$

oder

$$p(V-b) = RT - \frac{a}{V}.$$

Da a/V und b/V für große V klein sind, gilt

$$\frac{a}{V} \approx \frac{a}{V}\left(1 - \frac{b}{V}\right).$$

Man erhält also

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

11. Die kritischen Parameter p_{kr}, V_{kr} und T_{kr} eines Stoffes, der durch die zweite DIETERICI-Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT \tag{1}$$

beschrieben wird, ergeben sich aus Gl. (1) sowie den Beziehungen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Es folgt

$$p_{kr} = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}, \qquad V_{kr} = 4b, \qquad T_{kr} = \frac{5ab}{4R(4b)^{5/3}}.$$

Für den kritischen Koeffizienten erhält man damit

$$s = \frac{RT_{kr}}{p_{kr}V_{kr}} = 3{,}75,$$

was gut mit den experimentellen Werten der sogenannten „normalen Stoffe" übereinstimmt, deren s-Werte zwischen 3,5 und 3,95 liegen. In dieser Hinsicht erhält man also mit der zweiten DIETERICI-Gleichung ein günstigeres Ergebnis als mit der VAN DER WAALSschen Gleichung, die $s = 2{,}67$ liefert (vgl. Aufgabe 9).

12. Setzt man in die VAN DER WAALSsche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

an Stelle von p, V und T die Größen πp_{kr}, φV_{kr} und τT_{kr} ein und drückt a, b und R durch p_{kr}, V_{kr} und T_{kr} aus (vgl. Aufgabe 9), so erhält man die reduzierte VAN DER WAALSsche Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau.$$

Diese Beziehung enthält keine Größen, die von der Natur des Stoffes abhängen. Sie drückt das „Theorem der übereinstimmenden Zustände" aus: Sind zwei der reduzierten Variablen π, φ und τ für verschiedene Stoffe gleich, so sind es auch alle drei. Die entsprechenden Zustände bezeichnen wir als „übereinstimmende" Zustände.

Werden in der ersten DIETERICI-Gleichung

$$p(V - b) = RT\,\mathrm{e}^{-\frac{a}{RTV}}$$

p, V und T durch die Größen πp_{kr}, φV_{kr} und τT_{kr} und die Konstanten a, b und R durch die kritischen Parameter p_{kr}, V_{kr} und T_{kr} ausgedrückt (vgl. Aufgabe 10), so erhält man die reduzierte erste DIETERICI-Gleichung

$$\pi(2\varphi - 1) = \tau\, e^{2\left(1 - \frac{1}{\tau\varphi}\right)}.$$

Jede Zustandsgleichung, die höchstens drei substanzabhängige Konstanten enthält, läßt sich in reduzierter Form schreiben, da die Materialkonstanten mit Hilfe der Gleichungen

$$p = p(V, T), \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{kr}} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{kr}} = 0$$

vollständig durch die kritischen Parameter p_{kr}, V_{kr} und T_{kr} ersetzt werden können. Gibt es mehr als drei Konstanten, die von der Natur des Stoffes abhängen, so kann man sie nicht mehr allein durch p_{kr}, V_{kr} und T_{kr} ausdrücken.

Mit Hilfe einer reduzierten Zustandsgleichung kann man Bedingungen aufstellen, unter denen die CLAPEYRONsche Zustandsgleichung gut der Wirklichkeit entspricht. So kann man zeigen, daß die VAN DER WAALSsche Gleichung unter der Voraussetzung, daß das Gasvolumen groß gegen das kritische ist, in die CLAPEYRONsche Zustandsgleichung übergeht. Unter dieser Voraussetzung darf also das betrachtete Gas annähernd als ideales angesehen werden.

Die reduzierte VAN DER WAALSsche Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

kann im Falle $\varphi = V/V_{kr} \gg 1$ näherungsweise in der Form

$$\pi\varphi = \frac{8}{3}\tau$$

geschrieben werden. Da der kritische Koeffizient des VAN DER WAALSschen Gases $s = RT_{kr}/p_{kr}V_{kr} = 8/3$ ist, wird daraus die Beziehung

$$\pi\varphi = \frac{RT_{kr}}{p_{kr}V_{kr}}\tau$$

oder

$$\frac{p}{p_{kr}}\frac{V}{V_{kr}} = \frac{RT_{kr}}{p_{kr}V_{kr}}\frac{T}{T_{kr}},$$

so daß $pV = RT$ folgt.

13. Wir schreiben die Zustandsgleichung in der Virialform (1.25):

$$pV = RT\left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \ldots\right).$$

Dabei sind $A, B, C, \ldots$ der zweite, dritte, ... Virialkoeffizient (s. S. 29). Für ein ideales Gas sind die Virialkoeffizienten gleich Null. Schreibt man die VAN DER WAALSsche Gleichung in der Virialform, so ergeben sich die Virialkoeffizienten eines VAN DER WAALschen Gases. Aus

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

folgt

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

und

$$pV = \frac{RT}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{V}.$$

Wegen $b/V \ll 1$ ergibt sich

$$\frac{RT}{1-\frac{b}{V}} = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots\right)$$

und folglich

$$pV = RT\left(1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots\right).$$

Daraus erhält man den zweiten und dritten Virialkoeffizienten des VAN DER WAALSschen Gases:

$$A = b - \frac{a}{RT}, \qquad B = b^2.$$

Die Beziehung

$$A = b - \frac{a}{RT_{\mathrm{B}}} = 0$$

ergibt die BOYLEsche Temperatur

$$T_{\mathrm{B}} = \frac{a}{Rb},$$

bei der das betrachtete reale Gas dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz genügt.

Der BOYLEsche Punkt ist bei der Kompression von Gasen wichtig. Es zeigt sich (siehe Abschn. 6.2.), daß ein VAN DER WAALSsches Gas bei Temperaturen größer als 2 T_{B} nicht durch irreversible Expansion abgekühlt werden kann (JOULE-THOMSON-Effekt).

14. Da die infinitesimale Arbeit δW in der Gleichung $\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W$ kein vollständiges Differential einer Funktion der unabhängigen Veränderlichen ist (vgl. Aufgabe 2), trifft dasselbe auch für δQ zu. Davon kann man sich auch unmittelbar überzeugen.

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt für ein einfaches System

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \mathrm{d}V.$$

Wäre δQ ein vollständiges Differential, so müßte die Bedingung

$$\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\right\}_V$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

erfüllt sein, die jedoch der allgemeinen Annahme über die Existenz einer Zustandsgleichung und insbesondere der empirisch festgestellten Temperaturabhängigkeit des Druckes widerspricht.

15. Der erste Hauptsatz für ein einfaches System in den unabhängigen Variablen T und p lautet

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + pV) - V\,\mathrm{d}p = \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p =$$
$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p.$$

Daraus folgt

$$\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

und

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \qquad C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

16. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit u longitudinaler Wellen in einem elastischen Medium ist

$$u = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho}}.$$

Dabei bedeuten ε den Elastizitätsmodul und ϱ die Dichte des Mediums. Bei der Fortpflanzung der Schallwelle erfolgen Kompression und Expansion des Mediums so schnell, daß kein Wärmeaustausch stattfinden kann. Die Ausbreitung des Schalls ist also ein adiabatischer Prozeß. Folglich gilt wegen

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_T} = \gamma, \qquad \varepsilon_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \qquad \varepsilon_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

die Beziehung

$$u = \sqrt{\frac{\varepsilon_S}{\varrho}} = \sqrt{\gamma\frac{\varepsilon_T}{\varrho}} = V\sqrt{-\frac{\gamma}{\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

($\varrho V = \mu$ ist das Molekulargewicht des Gases in Gramm).

Die Ableitung $(\partial p/\partial V)_T$ wird durch die thermische Zustandsgleichung des Gases bestimmt. Für das ideale Gas gilt

$$pV = RT, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2}$$

und

$$u = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}}.$$

17. Nach (2.7) ist

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A.$$

Für ein Paramagnetikum ($A = -H$, $a = M$) folgt daraus

$$C_H - C_M = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H \right] \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H.$$

Im Falle eines idealen Paramagnetikums, für das $(\partial U/\partial M)_T = 0$ gilt, erhält man mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung $M = \varkappa H$ die Beziehung

$$C_H - C_M = \frac{C H^2}{T^2}$$

(die paramagnetische Suszeptibilität $\varkappa$ ist nach dem CURIEschen Gesetz $\varkappa = C/T$, wobei C die CURIEsche Konstante bedeutet).

18. Aus der allgemeinen Adiabatendifferentialgleichung (2.19)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0$$

folgt für ein ideales Paramagnetikum ($A = -H$, $a = M$)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M \mathrm{d}H + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H \mathrm{d}M = 0.$$

Ein ideales Paramagnetikum wird durch die Beziehungen

$$M = \varkappa H = \frac{CH}{T}$$

und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M = \frac{C}{M}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H = -\frac{CH}{M^2}$$

charakterisiert (C ist die CURIEsche Konstante). Die Adiabatendifferentialgleichung wird damit zu

$$\frac{\mathrm{d}H}{H} = \gamma \frac{\mathrm{d}M}{M}.$$

Unter Berücksichtigung von $\gamma = C_H/C_M = \text{const}$ erhält man daraus durch Integration die Gleichung

$$H\, M^{-\gamma} = \text{const}.$$

19. Die Expansion des Gases erfolgt polytrop. Es gilt also

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$$

oder

$$4\, V^n = (3\, V)^n.$$

Der Polytropenindex ergibt sich zu

$$n = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1{,}26.$$

Für die Ausdehnungsarbeit beim polytropen Prozeß findet man

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\, \mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^n}\, \mathrm{d}V = \frac{\text{const}}{1-n}\,[V^{1-n}]_{V_1}^{V_2} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} =$$

$$= \frac{1}{0{,}26}\,(4 \cdot 5 \cdot 10^4 - 15 \cdot 10^4)\ \text{kpm} = 192\,300\ \text{kpm}$$

und für die Wärmemenge

$$Q = mc(t_2 - t_1).$$

Dabei bedeuten m die Masse des Gases und c die polytrope spezifische Wärme, die man durch den Polytropenindex und andere Größen ausdrücken kann. Bekanntlich gilt

$$n = \frac{c_p - c}{c_V - c}.$$

Daraus folgt

$$c = c_V \frac{n - \gamma}{n - 1}.$$

Es wird also

$$Q = m c_V (t_2 - t_1)\,\frac{n-\gamma}{n-1}.$$

Da die Änderung $\Delta U = m\, c_V\, (t_2 - t_1)$ der inneren Energie nach dem ersten Hauptsatz gleich $Q - W$ ist, erhält man die Gleichung

$$Q = (Q - W)\,\frac{n-\gamma}{n-1}.$$

Daraus folgt (mit $\gamma = 1{,}4$)

$$Q = W\,\frac{\gamma - n}{\gamma - 1} = 157{,}4\ \text{kcal}$$

und

$$\Delta U = Q - W = -293\ \text{kcal}.$$

Das Gas leistet die Expansionsarbeit auf Kosten der ihm zugeführten Wärmemenge und seiner inneren Energie.

20. Der Elastizitätsmodul ε ist gleich der reziproken Elastizitätszahl k:

$$\varepsilon = \frac{1}{k}.$$

Im allgemeinen Fall eines einfachen Systems, in dem die verallgemeinerte Kraft gleich A und der ihr zugeordnete äußere Parameter gleich a ist, ergibt sich das Verhältnis des adiabatischen zum isothermen Elastizitätsmodul zu

$$\frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_T} = \frac{C_A}{C_a}.$$

Daher gilt

$$\frac{k_T}{k_S} = \frac{C_A}{C_a}.$$

Im betrachteten Fall $A = p$ und $a = l$ erhält man für das Verhältnis des isothermen zum adiabatischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\frac{\lambda_T}{\lambda_S} = \frac{C_p}{C_l},$$

wobei C_p und C_l die spezifischen Wärmen des Stabes bei konstantem Druck p bzw. bei konstanter Länge l sind.

21. Die magnetische Suszeptibilität $\partial M/\partial H$ entspricht sowohl beim adiabatischen als auch beim isothermen Prozeß nicht dem Elastizitätsmodul, sondern der Elastizitätszahl. Daher erhält man mit Hilfe der allgemeinen Formel für das Verhältnis dieser Koeffizienten (vgl. Aufgabe 20)

$$\frac{k_S}{k_T} = \frac{C_A}{C_a}.$$

Für $A = -H$ und $a = M$ gilt also

$$\frac{k_T}{k_S} = \frac{C_H}{C_M}$$

und

$$\frac{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S} = \frac{C_H}{C_M},$$

wobei C_H und C_M die spezifischen Wärmen des Magnetikums bei konstantem Magnetfeld H bzw. konstanter Magnetisierung M sind.

22. Man muß die Wärmemenge Q, die bei der Bildung von Wasserdampf aus seinen Elementen entsteht, aus der thermochemischen Gleichung

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) - H_2O(g) = Q$$

bestimmen. Für die Wasserbildung und -verdampfung gelten die thermochemischen Gleichungen

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) - H_2O(l) = Q_1$$

bzw.

$$H_2O(l) - H_2O(g) = -Q_2.$$

Addiert man diese Gleichungen, so erhält man

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) - H_2O(g) = Q_1 - Q_2.$$

Daraus ergibt sich

$$Q = Q_1 - Q_2 = (68{,}4 - 9{,}5) \text{ kcal/Mol} = 58{,}9 \text{ kcal/Mol}.$$

Wegen $Q > 0$ wird bei der Bildung von Wasserdampf aus seinen Elementen Wärme frei.

23. Die Bildungswärme Q der Entstehung von Methan aus festem Kohlenstoff und gasörmigem Wasserstoff wird durch die thermochemische Gleichung

$$C(s) + 2\,H_2(g) - CH_4(g) = Q$$

bestimmt. Für die vollständige Verbrennung von Methan zu Kohlendioxid und Wasser die Bildung von Wasser aus seinen Elementen und die vollständige Verbrennung von Kohlenstoff gelten die thermochemischen Gleichungen

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) - CO_2(g) - 2\,H_2O(l) = Q_1,$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) - H_2O(l) = Q_2,$$

$$C(s) + O_2(g) - CO_2(g) = Q_3.$$

Daraus folgt

$$C(s) + 2\,H_2(g) - CH_4(g) = 2\,Q_2 + Q_3 - Q_1.$$

Die Bildungswärme der Synthese von Methan aus festem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff ist also

$$Q = 2\,Q_2 + Q_3 - Q_1 = 21{,}9 \text{ kcal/Mol}.$$

24. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme wird durch die Kirchhoffsche Gleichung bestimmt. Man erhält sie, indem man den Ausdruck für Q, der sich auf Grund des ersten Hauptsatzes ergibt, nach der Temperatur differenziert.

Verläuft die Reaktion bei V = const, so gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$Q = U_2 - U_1.$$

Die Wärmetönung der Reaktion ist

$$\bar{Q} = -Q = U_1 - U_2.$$

Differenziert man diesen Ausdruck nach T, so erhält man die Kirchhoffsche Gleichung

$$\left(\frac{\delta \bar{Q}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V = (C_V)_1 - (C_V)_2,$$

aus der sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme bei isochoren Prozessen ergibt.

Bei isobaren Umwandlungen gilt

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1$$

und

$$\bar{Q} = H_1 - H_2,$$

wobei $H = U + pV$ ist.

Die Ableitung von H nach T bei festem p ist gleich C_p, denn aus

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + pV) - V\,\mathrm{d}p = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p$$
$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\mathrm{d}p$$

folgt

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Die KIRCHHOFFsche Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme bei isobaren Prozessen lautet also

$$\left(\frac{\delta \bar{Q}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p = (C_p)_1 - (C_p)_2.$$

Die Indizes 1 und 2 kennzeichnen die spezifischen Wärmen des Systems vor und nach der Reaktion.

Man erhält die Änderung der Reaktionswärme der Verbrennung von 1 Mol Wasserstoff zu flüssigem Wasser, indem man von der spezifischen Wärme $(C_p)_1$ des Gemisches, das aus 1 Mol Wasserstoff und $^1/_2$ Mol Sauerstoff besteht, die spezifische Wärme $(C_p)_2$ von 1 Mol Wasser subtrahiert.

Die Molwärme zweiatomiger Gase bei konstantem Volumen ist gleich 5 cal/Mol grd, und es gilt

$$C_p = C_V + R = 7 \text{ cal/Mol grd}.$$

Daher erhält man

$$(C_p)_1 = \left(7 + \frac{7}{2}\right) \text{ cal/Mol grd} = 10{,}5 \text{ cal/Mol grd},$$
$$(C_p)_2 = 18 \text{ cal/Mol grd}$$

und damit

$$\left(\frac{\delta \bar{Q}}{\partial T}\right)_p = (10{,}5 - 18) \text{ cal/Mol grd} = -7{,}5 \text{ cal/Mol grd}.$$

Bei einer Temperaturerhöhung um 1 grd verringert sich also die Reaktionswärme der Verbrennung von 1 Mol Wasserstoff zu flüssigem Wasser um 7,5 cal.

25. Der Prozeß werde durch die Polytrope AD' dargestellt (s. Abb. 45). Durch D' legen wir die Adiabate S_1 und die Isotherme T_1. Die Isotherme T liegt im (V,p)-Diagramm oberhalb der Isothermen T_1, so daß ihr wegen $pV = RT$ die höhere Temperatur entspricht. Aus der Adiabatengleichung $pV^\gamma = \text{const} = C$ $(\gamma = C_p/C_V > 1)$ folgt, daß die höher

gelegene Adiabate zum größeren Wert von C gehört. Außerdem ergibt sich auf Grund des ersten Hauptsatzes für ein ideales Gas

$$\delta Q = C_V \, \mathrm{d}T + p \, \mathrm{d}V$$

und der aus $pV = RT$ folgenden Gleichung

$$\mathrm{d}T = \frac{1}{R}(p \, \mathrm{d}V + V \mathrm{d}p)$$

die Beziehung

$$R\delta Q = C_V V \mathrm{d}p + C_p p \mathrm{d}V = C_V pV \left(\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma \frac{\mathrm{d}V}{V}\right) = C_V pV \mathrm{d}(\ln pV^\gamma) =$$
$$= C_V pV \mathrm{d} \ln C.$$

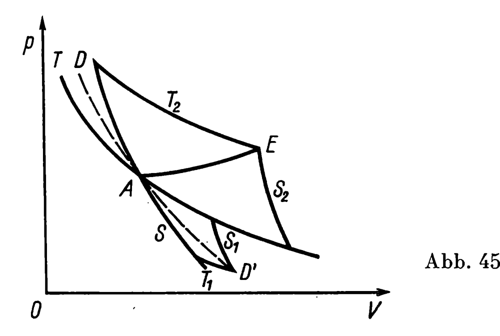


Abb. 45

Daraus folgt, daß der Übergang zu einer höher gelegenen Adiabaten (bei dem C zunimmt) mit einer Wärmeaufnahme verbunden ist.

Beim polytropen Prozeß AD', bei dem man von einer tiefer gelegenen Adiabaten zu einer höher gelegenen und von einer höher gelegenen Isothermen zu einer tiefer gelegenen übergeht, gilt also $\delta Q > 0$ und $\mathrm{d}T < 0$, so daß die spezifische Wärme $C = \delta Q/\mathrm{d}T$ negativ ist. Zum Übergang $D'A$ oder AD gehört wegen $\delta Q < 0$ und $\mathrm{d}T > 0$ ebenfalls eine negative spezifische Wärme. Bei Prozessen mit negativer spezifischer Wärme ist die vom System geleistete Arbeit größer als die von ihm aufgenommene Wärme ($\delta Q > 0$, $\mathrm{d}T < 0$) oder umgekehrt, die am System geleistete Arbeit ist größer als die abgegebene Wärme ($\delta Q < 0$, $\mathrm{d}T > 0$).[1])

Beim Prozeß AE erfolgen Wärmeabgabe und Temperaturerhöhung, da $T_2 > T$ und $S_2 > S$ ist. Folglich verläuft dieser Prozeß bei einer positiven spezifischen Wärme.

26. Aus

$$\delta Q = C_a \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \mathrm{d}a$$

folgt, daß bei einem adiabatischen Prozeß ($\delta Q = 0$)

$$C_a \mathrm{d}T_S + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \mathrm{d}a = 0$$

[1]) Ein Beispiel für den letzten Fall sind Prozesse in Sternen, wo die Gravitationskräfte bei der Kompression eine Arbeit leisten, die größer als die ausgestrahlte Wärme ist.

gilt. Diese Zustandsänderung ist gleichzeitig isotherm ($\mathrm{d}T_S = 0$), wenn bei beliebigem (positivem oder negativem) $\mathrm{d}a$ die Bedingung

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A}{C_a} = 0 \tag{1}$$

erfüllt ist. Gilt sie nicht, so muß sich die Temperatur beim adiabatischen Prozeß ändern ($\mathrm{d}T_S \neq 0$). Der Wärmeaustausch beim isothermen Prozeß ($\mathrm{d}T = 0$) ist ungleich Null:

$$\delta Q_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right] \mathrm{d}a \neq 0,$$

so daß die Adiabate nicht mit der Isothermen übereinstimmt.

Aus der Verschiedenheit von Adiabate und Isotherme folgt keineswegs, daß ein beliebiger Gleichgewichtszustand, der von einem vorgegebenen Zustand aus durch einen isothermen Prozeß ($\mathrm{d}T = 0$) erreichbar ist, nicht auf adiabatischem Wege ($\delta Q = 0$) erreicht werden kann; mit anderen Worten, daß es in der Nähe jedes Gleichgewichtszustandes solche Zustände gibt, die adiabatisch unerreichbar sind (Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit).

Tatsächlich kann beim Übergang eines Systems aus einem Zustand in einen anderen unter der Bedingung $\delta Q - \delta W = \text{const}$ sowohl für $\delta Q = 0$ als auch für $\delta Q \neq 0$ dieselbe Änderung $\mathrm{d}U$ erzielt werden (diese Fälle sind mit dem ersten Hauptsatz verträglich). Der Schluß auf die adiabatische Unerreichbarkeit für den Fall, daß die Bedingung (1) nicht erfüllt ist, d. h. die Adiabate nicht mit der Isothermen übereinstimmt, ist nur mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes möglich (s. Abschn. 3.3.). Befindet sich das System dagegen in einem Zustand, für den die Bedingung (1) erfüllt, d. h. der adiabatische Prozeß im System mit der Isothermen $T_1 = \text{const}$ identisch ist, so ergibt sich die adiabatische Unerreichbarkeit unmittelbar aus der Definition der Temperatur. Es ist nämlich unmöglich, das System isotherm (im betrachteten Fall also auch adiabatisch) aus einem Zustand mit der Temperatur T_1 in einen benachbarten Zustand mit der Temperatur $T_1 + \mathrm{d}T$ überzuführen. In der Nähe jedes Zustandes gibt es also solche Zustände, in die man auf adiabatischem Wege nicht gelangen kann. Daraus ergibt sich auch die adiabatische Unerreichbarkeit der Zustände mit der Temperatur T_1 selbst (vgl. Aufgabe 45). Auf nichtadiabatischem Wege sind sie jedoch erreichbar.

27. Solche Prozesse sind möglich, aber auf Grund des zweiten Hauptsatzes nicht ohne „Kompensation". Diese muß bei der Umwandlung von Wärme in Arbeit jedoch nicht darin bestehen, daß ein Teil der aufgewandten Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Sie kann, falls die Umwandlung nicht über einen Kreisprozeß erfolgt, auch als Zustandsänderung des Arbeitskörpers in Erscheinung treten. Bei der isothermen Ausdehnung eines idealen Gases, dessen innere Energie bekanntlich nicht vom Volumen abhängt, wird die Wärmemenge, die dem Thermostaten entzogen wird, vollständig in Arbeit verwandelt. Bei diesem Prozeß besteht die „Kompensation" in einer Vergrößerung des Gasvolumens. Wollen wir diese Änderung rückgängig machen, das Gas also auf das ursprüngliche Volumen komprimieren, so muß die gewonnene Arbeit wieder in Wärme übergeführt und an das Wärmebad abgegeben werden.

28. Die Wiensche Überlegung enthält folgenden Fehler. Das Licht des zweiten Körpers, das nach Reflexion am Nicolschen Prisma *I* angeblich auf diesen zurückkehrt, erfährt in Wirklichkeit beim Durchgang durch die drehende Schicht eine nochmalige Drehung um 45° und kann daher nicht das Nicolsche Prisma *II* passieren. Es wird in ihm totalreflektiert und trifft danach (wenn man gegenüber von S_2 einen weiteren Spiegel anbringt) auf den

ersten Körper auf. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird also nicht verletzt, und es besteht kein Anlaß, nach irgendwelchen unbekannten Erscheinungen zu suchen, die die „Kompensation“ bewirken.

Das hier beschriebene WIENsche Paradoxon wird im Band 5 der gesammelten Werke von L. I. MANDELSCHTAM diskutiert.

29. Der beschriebene Versuch widerspricht dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht. Er wurde von DARLING sogar eigens zur anschaulichen Illustration des zweiten Hauptsatzes erdacht.

Die Bewegung des Tropfens wird dadurch hervorgerufen, daß Anilin bei Erwärmung infolge größerer Wärmeausdehnung spezifisch leichter als Wasser wird und deshalb an die Wasseroberfläche steigt. Hier kühlt es sich durch seinen Kontakt mit der Luft ab, wird wieder spezifisch schwerer als Wasser und sinkt auf den Boden des Behälters zurück. Bei diesem Experiment haben wir es mit einer Wärmemaschine zu tun, in der das Sandbad das untere und die atmosphärische Luft das obere Wärmereservoir darstellt.

30. Bei der Verdampfung des vom Entchen „getrunkenen“ Wassers sinkt die Temperatur des Kopfes etwas ab. Dadurch wird der Dampfdruck im Kopfteil kleiner als im Teil A (s. Abb. 11), so daß Flüssigkeit zum Kopf aufsteigt und dieser herabsinkt. Dabei neigt sich das Röhrchen, und sein Ende kommt aus der Flüssigkeit heraus, wodurch sich die Drücke in ihm und dem Teil A ausgleichen. Die Flüssigkeit läuft nach unten, und der Kopf hebt sich. Das wiederholt sich, solange er naß ist. In dieser „Maschine“ ist die Umgebung das obere Wärmereservoir, während das untere durch die Verdampfung des Wassers geschaffen wird. Bringt man das „Entchen“ zusammen mit dem Wasserglas unter eine Glasglocke, so hören seine Schwingungen auf, sobald der Raum unter der Glocke mit Dampf gesättigt ist, weil dann keine Temperaturdifferenz entstehen kann. Nach Wegnahme der Glocke fängt das Entchen von selbst wieder an zu „trinken“. Bei niedriger Temperatur oder erhöhter Luftfeuchtigkeit (z. B. nach Regen) sind die Bewegungen des „Entchens“ langsam und können ganz aufhören.

31. Mischung und Trennung von Gasen können mit Hilfe semipermeabler Wände reversibel geführt werden. Dazu werden zwei Arten von Geräten benutzt. Die Geräte der ersten Art sind so beschaffen, daß sich die gemischten Gase reversibel ausdehnen und eine Arbeit leisten können. Bei den Geräten der zweiten Art ist diese Möglichkeit nicht vorhanden; die Trennung geschieht ohne Arbeitsleistung.

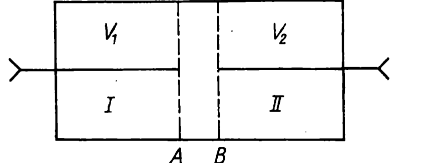


Abb. 46

Abb. 46 zeigt ein Gerät der ersten Art. Die beiden Gase I und II befinden sich in einem Zylinder und sind durch zwei semipermeable Kolben voneinander getrennt. Der Kolben A ist für das Gas I durchlässig und für das Gas II undurchlässig, während B das Gas II hindurchläßt und I absperrt. Der Druck des Gases I wirkt nur auf den Kolben A, während B unter der Wirkung des Druckes von II steht. Die Gasdrücke auf die Kolben seien gleich den äußeren Drücken auf sie. Bringt man nun das Gerät in ein großes Wärmebad der Temperatur T, so kann die Mischung isotherm und reversibel vorgenommen werden. Durch Ausübung eines Druckes auf die Kolben kann man das Gasgemisch anschließend wieder reversibel in seine Bestandteile trennen.

Die bei der Ausdehnung der Gase geleistete Arbeit ist

$$W = \int_{V_1}^{V_1+V_2} p_1 \mathrm{d}V + \int_{V_2}^{V_1+V_2} p_2 \mathrm{d}V = \nu_1 R T \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R T \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

wobei ν_1 und ν_2 die Molzahlen der Gase I bzw. II sind. Für $\nu_1 = \nu_2$, d. h. $V_1 = V_2$, ist die Ausdehnungsarbeit $W = 2\,R\,T \ln 2$.

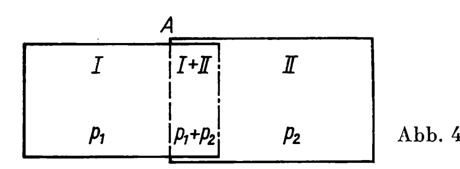


Abb. 47

Abb. 47 zeigt das Schema einer Vorrichtung, die einem Gerät der zweiten Art entspricht. Das aus den beiden Gasen zusammengesetzte Gemisch befindet sich in zwei ineinanderschiebbaren Zylindern, die von der Umgebung vollständig isoliert sind und von denen jeder das Volumen V besitzt. Die linke Deckfläche A des rechten Zylinders ist nur für das erste Gas und die rechte Deckfläche des linken Zylinders nur für das zweite Gas durchlässig. Sind die Behälter ineinandergeschoben, so befindet sich in ihnen ein Gemisch aus den beiden Gasen. Beim Auseinanderziehen herrsche im Teil I der Druck p_1, in II der Druck p_2 und folglich in $(I + II)$ der Druck $p_1 + p_2$. Links und rechts von der Deckfläche des linken Zylinders ist der Druck gleich p_1. Demzufolge ist die am linken Zylinder angreifende Kraft gleich Null, so daß die Arbeit bei der Verschiebung der Zylinder ebenfalls verschwindet. Die Trennung des Gemisches geschieht im betrachteten Fall also ohne Arbeitsaufwand und Wärmezufuhr. Eine entsprechend vorgenommene Mischung der Gase ist ebenfalls reversibel.

Sind die Gase, die sich in einer Vorrichtung der in Abb. 47 gezeigten Art befinden, nicht verschieden, sondern identisch, so tritt beim Auseinanderziehen der Zylinder natürlich keine Entmischung, sondern eine Expansion des Gases ein. Es leistet also Arbeit und kühlt sich ab. Um seine Temperatur konstant zu halten, hätte man die Vorrichtung in Kontakt mit einem Wärmebad zu bringen, dem dann Wärme entzogen würde.

32. a) Die Temperatur des Gemisches ist

$$T = \frac{T_1 - T_2}{2}.$$

Es gilt also

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T} \frac{\delta Q}{T} + \int_{T_2}^{T} \frac{\delta Q}{T}, \qquad \delta Q = m c \mathrm{d} T.$$

Daraus folgt

$$\Delta S = m \ln \frac{T}{T_1} + m \ln \frac{T}{T_2} = m \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} > 0$$

wegen

$$(T_1 + T_2)^2 > 4\,T_1\,T_2.$$

b) Für den Druck des Gemisches gilt $p = (p_1 + p_2)/2$, da die inneren Energien der Gase vor bzw. nach der Mischung gleich $p_1V/(\gamma - 1)$, $p_2V/(\gamma - 1)$ bzw. $2pV/(\gamma - 1)$ sein müssen. Daher ist

$$\Delta S = m\left(c_V \ln \frac{p}{p_1} + c_V \ln \frac{p}{p_2}\right) = m\, c_V \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4 p_1 p_2} > 0.$$

33. Im Falle eines thermisch inhomogenen Gleichgewichtssystems gilt das Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit nicht. Demzufolge kann die Differentialform δQ auch nicht holonom sein. Wir zeigen das an einem einfachen Beispiel, das von T. A. Afanasjewa-Ehrenfest angegeben wurde.

In einem abgeschlossenen Zylinder befinde sich je 1 Mol zweier idealer Gase mit verschiedenen spezifischen Wärmen C_1 und C_2. Die Gase seien durch einen wärmeundurchlässigen Kolben voneinander getrennt. Für das beschriebene System gilt

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = C_1\,\mathrm{d}T_1 + p\,\mathrm{d}V_1 + C_2\,\mathrm{d}T_2 + p\,\mathrm{d}V_2 =$$
$$= (C_1 + R)\,\mathrm{d}T_1 + (C_2 + R)\mathrm{d}T_2 - \frac{R}{p}(T_1 + T_2)\mathrm{d}p, \qquad (1)$$

wobei p den Druck im Zylinder bezeichnet.

Die unabhängigen Parameter sind T_1, T_2 und p. Man kann leicht zeigen, daß die Bedingung (3.12) für (1) nicht erfüllt und die Form (1) folglich nichtholonom ist. Für die linke Seite von (3.12) ergibt sich $R(C_1 - C_2)/p$; sie verschwindet also für $C_1 = C_2$. Dieses Beispiel zeigt, daß die Entropie eines thermisch inhomogenen Systems besonders bestimmt werden muß. Gewöhnlich versteht man unter der Entropie eines solchen Systems die Summe der Entropien seiner thermisch homogenen Teile.

34. Der Plancksche Beweis enthält folgenden Fehler. Solange wir nichts über unser System S wissen, können wir nicht mit Sicherheit die Möglichkeit ausschließen, daß der Kreisprozeß für S schon abgeschlossen ist, bevor das ideale Gas die Ausgangsadiabate wieder erreicht hat. Wenn wir nur darauf achten, daß das Gesamtsystem $G + S$ einen Kreisprozeß ausführt, könnte also auch die Gleichung

$$\oint_S \frac{\delta Q}{T} + \int_G \frac{\delta Q}{T} = 0$$

gelten, wobei $\int_G \delta Q/T$ nicht über einen geschlossenen Weg genommen wird. $\oint_S \delta Q/T$ könnte also auch von Null verschieden und damit die Größe $\delta Q/T$ für das System S möglicherweise kein vollständiges Differential sein.

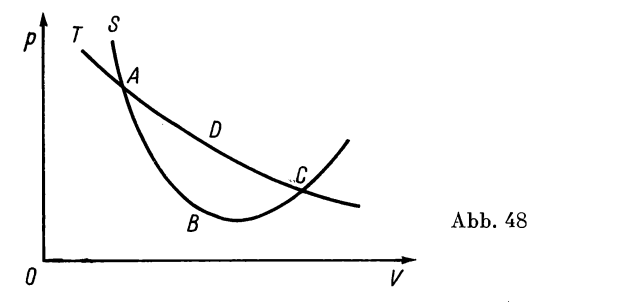


Abb. 48

35. Wir setzen voraus, daß die Isotherme $TADC$ die Adiabate $SABC$ in den beiden Punkten A und C schneidet (Abb. 48). Wie man aus Abb. 48 erkennt, ist die Arbeit

$W = \oint p\,\mathrm{d}V$ beim Kreisprozeß von Null verschieden. Da die Punkte A und C auf einer Adiabaten liegen ($S_A = S_C$) und die Entropie eine eindeutige Zustandsfunktion ist, gilt andererseits für den betrachteten Kreisprozeß

$$W = Q = \oint T\,\mathrm{d}S = T\int\limits_{ABC} \mathrm{d}S = 0.$$

Dieser Widerspruch zeigt, daß sich eine Isotherme und eine Adiabate höchstens einmal schneiden können. Daraus folgt, daß die Zustände eines Gleichgewichtssystems, die von einem vorgegebenen Zustand aus isotherm erreichbar sind, auf adiabatischem Wege nicht erreicht werden können (Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit). Im Abschn. 3.3. haben wir das Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit für den allgemeinen Fall formuliert. Dabei stellten wir fest, daß es im allgemeinen auch Zustände gibt, die — ohne von einem vorgegebenen Zustand aus isotherm erreichbar zu sein — adiabatisch unerreichbar sind.

36. Die Pfaffsche Form in zwei Veränderlichen lautet

$$\delta \Pi_2 = X_1(x_1, x_2)\,\mathrm{d}x_1 + X_2(x_1, x_2)\,\mathrm{d}x_2. \tag{1}$$

Die entsprechende Pfaffsche Gleichung ist

$$\delta \Pi_2 \equiv X_1\,\mathrm{d}x_1 + X_2\,\mathrm{d}x_2 = 0. \tag{2}$$

Daraus folgt

$$\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}x_1} = -\frac{X_1}{X_2}. \tag{3}$$

Sind X_1 und X_2 stetige, differenzierbare und eindeutige Funktionen der unabhängigen Veränderlichen x_1 und x_2 und gilt im gesamten Variabilitätsbereich von x_1 und x_2 die Bedingung $X_2 \neq 0$, so besitzt (3) immer die Lösung

$$F(x_1, x_2) = C. \tag{4}$$

Durch Differentiation dieser Gleichung folgt

$$\frac{\partial F}{\partial x_1}\,\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2}\,\mathrm{d}x_2 = 0. \tag{5}$$

Der Vergleich von (5) mit (2) zeigt, daß die Koeffizienten bei $\mathrm{d}x_1$ und $\mathrm{d}x_2$ in diesen Gleichungen einander proportional sein müssen:

$$\frac{\dfrac{\partial F}{\partial x_1}}{X_1} = \frac{\dfrac{\partial F}{\partial x_2}}{X_2} = \mu(x_1, x_2).$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = \mu X_1, \qquad \frac{\partial F}{\partial x_2} = \mu X_2$$

und

$$\mu X_1\,\mathrm{d}x_1 + \mu X_2\,\mathrm{d}x_2 = \mu\,\delta \Pi_2 = \frac{\partial F}{\partial x_1}\,\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2}\,\mathrm{d}x_2 = \mathrm{d}F,$$

d. h., $\delta \Pi_2$ ist stets holonom.

37. Als Beispiel einer nichtholonomen PFAFFschen Form betrachten wir den Differentialausdruck

$$\delta \Pi_3 = \mathrm{d}x_1 + x_2\,\mathrm{d}x_3, \tag{1}$$

für den die Bedingung (3.12) nicht erfüllt ist. (Die linke Seite von (3.12) hat im Falle der Differentialform (1) den Wert -1.)

Die Adiabatendifferentialgleichung lautet

$$\mathrm{d}x_1 + x_2\,\mathrm{d}x_3 = 0. \tag{2}$$

Wir wählen eine Funktion $x_1 = f(x_3)$ derart, daß die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

$$f(x_3^0) = x_1^0, \qquad f(x_3^1) = x_1^1,$$
$$f'(x_3^0) = -x_2^0, \qquad f'(x_3^1) = -x_2^1.$$

Das bedeutet, daß die Raumkurve $x_1 = f(x_3)$, $x_2 = -\mathrm{d}f/\mathrm{d}x_3$ durch die Punkte x_1^0, x_2^0, x_3^0 und x_1^1, x_2^1, x_3^1 hindurchgeht und der Adiabatendifferentialgleichung (2) genügt, da

$$\mathrm{d}x_1 + x_2\,\mathrm{d}x_3 = \frac{\partial f}{\partial x_3}\,\mathrm{d}x_3 - \frac{\partial f}{\partial x_3}\,\mathrm{d}x_3 = 0$$

ist. Damit haben wir an einem speziellen Beispiel gezeigt, daß man im Falle einer nichtholonomen PFAFFschen Form zwei beliebig gewählte Punkte x_1^0, x_2^0, x_3^0 und x_1^1, x_2^1, x_3^1 durch eine Adiabate miteinander verbinden kann.

Diese Behauptung kann damit auch für den allgemeinen Fall als bewiesen gelten, da jede beliebige PFAFFsche Form in drei Variablen auf die Gestalt (1) gebracht werden kann.

38. Die Lösung der Aufgabe 31 zeigte, daß eine reversible Mischung idealer Gase gleicher Temperaturen ohne Wärmezufuhr und Arbeitsaufwand möglich ist. Daraus ergibt sich folgendes. Nimmt jedes Gas vor der Mischung das Volumen V ein und sind die Entropien der Gase gleich S_1 bzw. S_2, so hat die Entropie des Gemisches, sofern es ebenfalls das Volumen V besitzt, den Wert $S = S_1 + S_2$. Die Entropie eines Gemisches zweier idealer Gase ist also gleich der Summe der Entropien seiner Bestandteile, falls die Gase vor der Durchmischung jeweils dasselbe Volumen wie das Gemisch besitzen (GIBBSsches Theorem).

Im Falle identischer Gase ist das Ineinanderschieben der Zylinder natürlich nicht mit einer „Mischung", sondern mit einer Kompression des Gases verbunden, die bei Vorhandensein eines Thermostaten mit der Wärmeabgabe ΔQ und damit der Entropieabnahme $\Delta Q/T$ zusammenhängt. Das GIBBSsche Theorem gilt also nicht für identische Gase. Bei der Bestimmung der Entropieänderung darf man deshalb die Mischung identischer Gase nicht als Grenzfall der Mischung zweier verschiedener Gase auffassen. Man erhält die Entropie eines „Gemisches", das infolge einer reversiblen Durchmischung zweier identischer Gase entsteht, vielmehr dadurch, daß man von der Summe der Entropien die Größe

$$\frac{|\Delta Q|}{T} = \frac{W}{T} = \frac{2\,\nu R T \ln \dfrac{2V}{V}}{T} = 2\,\nu R \ln 2$$

subtrahiert. Dabei ist ν die Molzahl und V das Volumen jedes Gases vor der Durchmischung, $2\,V$ also das der beiden Gasteile zusammengenommen.

Die ungerechtfertigte Anwendung des GIBBSschen Theorems auf den Fall identischer Gase hat das GIBBSsche Paradoxon zur Folge. Es besteht nicht, wenn das GIBBSsche Theorem für den Fall identischer Gase in der geschilderten Weise modifiziert wird. Wir betrachten

einen Behälter, der durch eine undurchlässige Wand in zwei Hälften geteilt ist. Links befinde sich das ideale Gas *1*, rechts das ideale Gas *2* (Abb. 49). Die Temperatur des Systems werde mit Hilfe eines Thermostaten konstant gehalten. Wir fragen nach der Entropieänderung, die dadurch entsteht, daß die Trennwand entfernt wird und die Gase ineinanderdiffundieren.

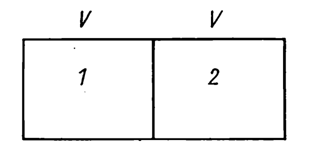


Abb. 49

Die Entropie des Systems ist vor der Durchmischung gleich der Summe aus den Entropien der Teilsysteme:

$$S_I = C_{V1} \ln T + R \ln V + S_{01} + C_{V2} \ln T + R \ln V + S_{02}. \tag{1}$$

Nach der Durchmischung ist sie auf Grund des GIBBSschen Theorems

$$S_{II} = C_{V1} \ln T + R \ln 2\,V + S_{01} + C_{V2} \ln T + R \ln 2\,V + S_{02}. \tag{2}$$

Die durch Diffusion hervorgerufene Entropieänderung $S_{II} - S_I$ ist also

$$S_{II} - S_I = 2\,R \ln 2. \tag{3}$$

Sie hängt nicht von den Eigenschaften der Gase ab. Die Anwendung von (3) auf identische Gase ergibt das GIBBSsche Paradoxon: Die Entfernung der Trennwand führt zu einer Entropiezunahme, obwohl kein thermodynamischer Prozeß stattfindet.

Dieses unvernünftige (aber nicht paradoxe) Ergebnis folgt durch Anwendung des GIBBSschen Theorems auf ein „Gemisch" identischer Gase, für das es überhaupt nicht gilt. Mit Rücksicht darauf, daß die Entropie nach der Entfernung der Trennwand auf Grund des modifizierten GIBBSschen Theorems im Falle identischer Gase

$$S'_{II} = C_{V1} \ln T + R \ln 2V + S_{01} + C_{V2} \ln T + R \ln 2V + S_{02} - 2\,R \ln 2 \tag{4}$$

ist, findet man, daß die durch die Selbstdiffusion hervorgerufene Entropieänderung $S'_{II} - S'_I$ verschwindet. Es liegt also kein Paradoxon vor.

Daraus geht hervor, daß die verbreitete Meinung, das GIBBSsche Theorem sei im Rahmen der Thermodynamik nicht vollständig erklärbar, nicht zutrifft. Diese Vorstellung resultiert aus zwei unrichtigen Annahmen. Erstens wird vorausgesetzt, das GIBBSsche Paradoxon sei erklärbar, wenn die Abhängigkeit der Konstanten S_0, die im Ausdruck für die Entropie eines idealen Gases vorkommt, von der Teilchenzahl N bekannt ist. Zweitens wird behauptet, daß diese Abhängigkeit nicht im Rahmen der Thermodynamik bestimmt werden kann, sondern nur mit Hilfe der Statistik, die das GIBBSsche Paradoxon natürlich ebenfalls erklärt. Aus der hier gegebenen Erklärung, bei der die Kenntnis der N-Abhängigkeit von S_0 nicht erforderlich war, geht hervor, daß die erste Behauptung nicht zutrifft. Ebenso unrichtig ist die zweite Behauptung; die N-Abhängigkeit von S_0 kann nicht erst in der Statistik, sondern schon in der Thermodynamik bestimmt werden. Sie erklärt jedoch das GIBBSsche Paradoxon nicht (vgl. Aufgabe 40). Es ist keineswegs darauf zurückzuführen, daß die N-Abhängigkeit von S_0 bei der Berechnung der Entropieänderung durch Diffusion nicht berücksichtigt wird, sondern auf die ungerechtfertigte Anwendung des GIBBSschen Theorems auf den Fall identischer Gase. Es ist nicht vorhanden, wenn man diesen Fehler nicht begeht.

39. Die Entropie eines Systems aus zwei verschiedenen Gasen (Molzahl ν_1 bzw. ν_2 und Volumen V_1 bzw. V_2) ist vor der Diffusion

$$S_I = \nu_1(C_{V1} \ln T + R \ln V_1 + S_{01}) + \nu_2(C_{V2} \ln T + R \ln V_2 + S_{02})$$

und nach der Diffusion

$$S_{II} = \nu_1[C_{V1} \ln T + R \ln (V_1 + V_2) + S_{01}] + \nu_2[C_{V2} \ln T + R \ln (V_1 + V_2) + S_{02}].$$

Die Entropieänderung beträgt

$$S_{II} - S_I = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}.$$

In unserem Fall gilt $V_1 = V_2 = 30\,l$, $\nu_1 = \nu_2 = \nu = 30/11{,}2$ (bei 2 atm und 0 °C nimmt 1 Mol das Volumen $^1/_2 \cdot 22{,}4\,l = 11{,}2\,l$ ein). Es ergibt sich daher

$$S_{II} - S_I = 2\nu R \ln 2 = 2 \cdot \frac{30}{11{,}2} \cdot 2 \ln 2 \text{ cal/grd} \approx 6{,}9 \text{ cal/grd}.$$

40. Aus der Definitionsgleichung

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} \tag{1}$$

folgt, daß die Entropie S eine additive, der Teilchenzahl N des Systems proportionale Größe ist. Bedeutet S_1 die Entropie für 1 Mol eines idealen Gases bei der Temperatur T und dem Druck p, so ist die Entropie von ν Molen unter denselben Bedingungen $S_\nu = \nu S_1$. Aus (1) ergibt sich für die Entropie eines Mols

$$S_1 - S_{01} = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

und von ν Molen

$$S_\nu - S_{0\nu} = \nu C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{\nu V}{\nu V_0}.$$

Es gilt also

$$S_\nu = \nu C_V \ln T + \nu R \ln \nu V - \nu C_V \ln T_0 - \nu R \ln \nu V_0 + \nu S_{01}.$$

Aus der Additivität der Entropie ergibt sich also die ν-Abhängigkeit der Konstanten b_ν zu

$$b_\nu = -\nu R \ln \nu V_0 - \nu(C_V \ln T_0 - S_{01}).$$

Da für das betrachtete Gas die spezifische Wärme C_V, die Entropie S_0 und das Volumen V_0 bei konstanten Werten von T_0 und p_0 feste Werte besitzen und die Relation $\nu = N/N_0$ gilt, folgt daraus

$$b_\nu = -\nu R \ln N + BN, \tag{2}$$

wobei die Konstante B durch den Ausdruck

$$B = \frac{1}{N_0}\left(-C_V \ln T_0 + S_{01} - R \ln \frac{V_0}{N_0}\right)$$

gegeben ist. Folglich gilt

$$S_\nu = \nu C_V \ln R + \nu R \ln \nu V - \nu R \ln N + BN \tag{3}$$

und

$$S_1 = C_V \ln T + R \ln V - R \ln N + BN. \tag{4}$$

Damit haben wir die Abhängigkeit der Konstanten b_ν von der Teilchenzahl N auf rein thermodynamischem Wege bestimmt. Die Statistik liefert denselben Ausdruck.

Wegen (4) nimmt die Entropie bei der Diffusion zweier verschiedener Gase unabhängig von deren Natur zu. Folglich ergibt sich das Gibbssche Paradoxon, wenn die Entropieänderung im Falle identischer Gase ebenso wie im Falle verschiedener Gase mit Hilfe des Gibbsschen Theorems bestimmt wird. Um das zu zeigen, berechnen wir die Entropieänderung bei der Mischung von je 1 Mol der idealen Gase A und B, die nach Entfernung der Trennwand im Behälter einsetzt. Die Temperatur des Systems wird mit Hilfe eines Thermostaten konstant gehalten; jedes Gas nehme vor Beginn der Diffusion das Volumen V ein.

Fall verschiedener Gase. Die Entropie des Systems ist vor Beginn der Diffusion

$$S = C_{VA} \ln T + R \ln V - R \ln N_A + BN_A + C_{VB} \ln T + R \ln V - R \ln N_B + \\ + BN_B.$$

Nach der Durchmischung ist sie auf Grund des Gibbsschen Theorems

$$S' = C_{VA} \ln T + R \ln 2V - R \ln N_A + BN_A + C_{VB} \ln T + R \ln 2V - R \ln N_B + \\ + B\, N_B$$

(vgl. Aufgabe 38). Die Entropieänderung infolge der Diffusion ergibt sich also zu

$$S' - S = 2\, R \ln 2.$$

Fall identischer Gase. Vor Entfernung der Trennwand ist die Entropie

$$S = C_V \ln T + R \ln V - R \ln N + BN + C_V \ln T + R \ln V - R \ln N + BN.$$

Nach Beseitigung der Trennwand beträgt sie auf Grund des Gibbsschen Theorems

$$S' = C_V \ln T + R \ln 2V - R \ln N + BN + C_V \ln T + R \ln 2V - R \ln N + \\ + BN.$$

Die Entropieänderung bei der Selbstdiffusion ist also

$$S' - S = 2\, R \ln 2.$$

Das Gibbssche Paradoxon kann also nicht erklärt werden, wenn man einen Ausdruck für die Entropie benutzt, der die N-Abhängigkeit von S_0 explizit enthält. Es ergibt sich vielmehr durch die ungerechtfertigte Anwendung des Gibbsschen Theorems auf die Berechnung von S' im Falle identischer Gase, für den es überhaupt nicht gilt. In diesem Fall darf man es also nicht anwenden, um die Entropie des Gemisches nach der Entfernung der Trennwand zu berechnen, sondern muß von der Beziehung (3) ausgehen. Tatsächlich haben wir nämlich nach Entfernung der Trennwand 2 Mol desselben Gases ($\nu = 2$, Gesamtteilchenzahl $2N$), so daß nach (3) gilt

$$S'' = 2\, C_V \ln T + 2R \ln 2V - 2\, R \ln 2\, N + 2\, BN.$$

Daraus folgt $S'' - S = 0$.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß das Gibbssche Paradoxon auf ein Mißverständnis zurückzuführen ist. Es besteht darin, daß der qualitative Sprung beim Übergang von verschiedenen zu identischen Gasen nicht berücksichtigt wird. Darin ist auch der Grund dafür zu sehen, daß das Gibbssche Paradoxon durch zahlreiche Arbeiten nicht endgültig

aufgeklärt werden konnte. Durch Modifikation des Gibbsschen Theorems für den Fall zweier identischer Gase (vgl. Aufgabe 38) oder durch Berechnung der Entropie eines „Gemisches" aus beiden mit Hilfe des thermodynamischen Ausdrucks (3) (also ohne Verwendung des Gibbsschen Theorems) kann das Gibbssche Paradoxon schon im Rahmen der Thermodynamik vermieden werden.

41. Nach dem Boltzmannschen Prinzip ist $S = f(W)$. Besteht das System aus zwei Teilsystemen, so gilt $S_1 = f(W_1)$, $S_2 = f(W_2)$ und auf Grund der Additivität der Entropie

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2) = f(W).$$

Da im Falle unabhängiger Systeme die Beziehung $W = W_1 W_2$ gilt, erhalten wir zur Bestimmung von $f(W)$ die Funktionalgleichung

$$f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2).$$

Durch Differentiation dieser Gleichung nach W_1 bzw. W_2 ergibt sich

$$f'(W_1) = f'(W_1 W_2)\, W_2,$$

$$f'(W_2) = f'(W_1 W_2) W_1.$$

Daraus folgt

$$\frac{f'(W_1)}{f'(W_2)} = \frac{W_2}{W_1}, \qquad f'(W_1) W_1 = f'(W_2)\, W_2 = k$$

und durch Integration

$$S = k \ln W + \text{const}.$$

Man erhält den Wert der Größe k, indem man diese Gleichung auf einen Spezialfall, z. B. das ideale Gas, anwendet. Sie erweist sich als identisch mit der Boltzmannschen Konstanten

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}\ \text{erg/grd}.$$

42. Die Gesamtentropie der beiden Körper ändert sich um

$$\Delta S = \frac{1}{300} - \frac{1}{301} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-4}\ \text{erg/grd}.$$

Nach dem Boltzmannschen Prinzip gilt

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}.$$

Dabei bedeuten W_1 und W_2 die Wahrscheinlichkeit des Anfangs- bzw. Endzustandes der beiden Körper beim betrachteten Prozeß. Daher gilt

$$W_2 = W_1 e^{\frac{\Delta S}{k}} = W_1 e^{\frac{10^{-4}}{9 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16}}} = W_1 e^{\frac{10^{12}}{12}},$$

d. h., die Wahrscheinlichkeit des zweiten Zustandes ist um einen sehr großen Faktor größer als die des ersten. Beim Wärmekontakt wird der Wärmeübergang praktisch immer vom wärmeren zum kälteren Körper stattfinden. Unter $W_2/W_1 = 1000^{10^{10}}$ Fällen gibt es im Mittel einen, in dem die Wärmemenge vom kälteren auf den wärmeren Körper übergeht.

Es zeigt sich also, daß der Wärmeübergang praktisch mit Sicherheit in derjenigen Richtung stattfindet, die von der Thermodynamik gefordert wird.

Das Ergebnis ändert sich, wenn die übertragene Wärmemenge klein gegen 1 erg ist. Für $\Delta Q = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$ erg ergibt sich z. B.

$$\frac{W_2}{W_1} = \mathrm{e} = 2{,}7,$$

d. h., die Wahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 sind von gleicher Größenordnung.

43. Es gilt

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W, \qquad \delta Q_{\mathrm{nst}} = -\mathrm{d}U + \delta W_{\mathrm{nst}}.$$

Für den gesamten Kreisprozeß ist die Größe

$$\delta Q + \delta Q_{\mathrm{nst}} = \delta W + \delta W_{\mathrm{nst}}$$

negativ, da andernfalls auf Kosten der Wärmemenge $\delta Q + \delta Q_{\mathrm{nst}} > 0$ ohne jede „Kompensation“ die Arbeit $\delta W + \delta W_{\mathrm{nst}} > 0$ geleistet würde. Es gilt also $-\delta W > \delta W_{\mathrm{nst}}$. Das bedeutet, daß die Arbeit des Systems beim quasistatischen Übergang von *2* nach *1*, die der Beziehung $\delta W' = -\delta W$ genügt, größer als die beim nichtstatischen Prozeß zwischen denselben Anfangs- und Endzuständen ist.

Diese Überlegung zeigt, daß bei Vorhandensein nichtstatischer Übergänge ein geschlossener Prozeß möglich ist, bei dem eine von Null verschiedene Arbeit geleistet und mit einem Thermostaten Wärme ausgetauscht wird. Diese muß stets negativ sein, d. h., sie wird von der Umgebung am System geleistet und dient zur Erhöhung der inneren Energie des Thermostaten.

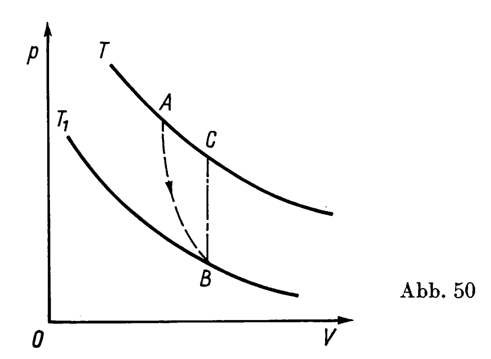


Abb. 50

Praktisch könnte man einen solchen Kreisprozeß etwa folgendermaßen realisieren. Zum Anfangszeitpunkt habe das System die Temperatur T des Thermostaten (Zustand A in Abb. 50). Danach isolieren wir das System und zwingen es, sich adiabatisch auszudehnen, bis die Temperatur T_1 erreicht ist (Zustand B). Nun wird der Wärmekontakt zwischen ihm und dem Thermostaten wieder hergestellt. Dabei erhöht sich die Temperatur des Systems nichtstatisch auf den Anfangswert T (Strecke BC in Abb. 50). Durch isotherme Kompression wird es darauf in den Anfangszustand zurückgebracht. Die im Diagramm angegebene Umlaufrichtung zeigt, daß die Arbeit beim Kreisprozeß negativ ist. (Dem Zustand *1* in Abb. 12 entspricht der Zustand C in Abb. 50, dem Zustand *2* der Zustand B, dem quasistatischen Übergang von *1* nach *2* der Übergang CAB und dem nichtstatischen Übergang von *2* nach *1* der Übergang BC.)

44. Es gilt

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = C_V\,\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V = C_V\,\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V.$$

Wegen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

folgt

$$\delta Q = C_V\,\mathrm{d}T + \frac{T\alpha}{\beta}\,\mathrm{d}V.$$

Für einen adiabatischen Prozeß ($\delta Q = 0$) ergibt sich

$$\mathrm{d}T = -\frac{T\alpha}{C_V\beta}\,\mathrm{d}V.$$

Demnach kühlt sich Wasser im Temperaturintervall $0\,°\mathrm{C} < t < 4\,°\mathrm{C}$, für das $\alpha < 0$ gilt, bei einer adiabatischen Kompression ($\mathrm{d}V < 0$) ab ($\mathrm{d}T < 0$).

45. Wir betrachten einen Carnotschen Kreisprozeß (Abb. 9) zwischen den Temperaturen $T_1 = 283\,°\mathrm{K} = 10\,°\mathrm{C}$ und $T_2 = 277\,°\mathrm{K} = 4\,°\mathrm{C}$ mit Wasser als Arbeitsstoff.

Für diesen Kreisprozeß gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

oder

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0.$$

Dabei ist

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_1}{283} > 0, \qquad \Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0.$$

Aus dem ersten Hauptsatz

$$\delta Q = C_V\,\mathrm{d}T + \frac{T\alpha}{\beta}\,\mathrm{d}V$$

folgt für den isothermen Prozeß bei einer Wassertemperatur von $4\,°\mathrm{C}$ ($\alpha = 0$) $\delta Q = 0$, d. h. $\Delta S_{34} = 0$. Man erhält also

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{283} \neq 0$$

im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz. Folglich kann die Temperatur von $4\,°\mathrm{C}$ durch adiabatische Abkühlung von Wasser nicht erreicht werden.

46. Die Lösung der Aufgabe 45 zeigt, daß kein Carnotscher Kreisprozeß zwischen den Temperaturen $6\,°\mathrm{C}$ und $2\,°\mathrm{C}$ mit Wasser als Arbeitsstoff möglich ist. Dadurch erklärt sich der Widerspruch, von dem in der Aufgabenstellung die Rede war.

47. Die Grundgleichung der Thermodynamik

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V$$

liefert bei Anwendung auf den isothermen Kreisprozeß *abcdeca* (Abb. 51) die Beziehung

$$T \oint \mathrm{d}S = \oint \mathrm{d}U + \oint p \, \mathrm{d}V.$$

Wegen $\oint \mathrm{d}S = 0$ und $\oint \mathrm{d}U = 0$ gilt $\oint p \, \mathrm{d}V = 0$, so daß die Flächen *1* und *2* gleich sein müssen.

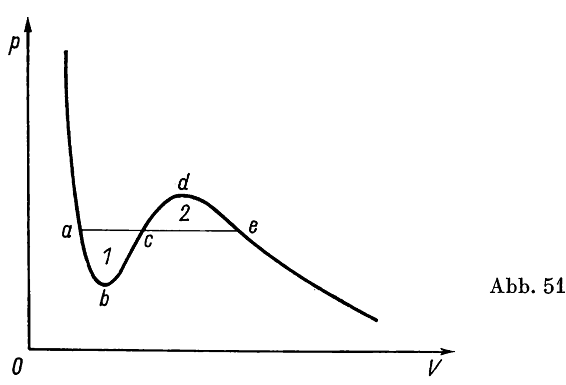


Abb. 51

48. Man hat

$$S = \int \frac{\mathrm{d}U + p \, \mathrm{d}V}{T} = \int \frac{C_V \mathrm{d}T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V}{T} = \int \frac{C_V \mathrm{d}T}{T} + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V.$$

Aus

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b},$$

so daß sich

$$S = \int \frac{C_V \, \mathrm{d}T}{T} + R \ln (V-b) + S_0$$

ergibt. Da C_V schwach temperaturabhängig ist, erhält man

$$S = C_V \ln T + R \ln (V-b) + S_0.$$

Für einen adiabatischen Prozeß ($S = S_0 = \text{const}$) folgt daraus

$$T(V-b)^{R/C_V} = \text{const}.$$

49. Es gilt

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Aus

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

ergibt sich

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

Damit erhält man

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2}.$$

Im Falle eines verdünnten Gases ist es gerechtfertigt, nur die in a und b linearen Terme zu berücksichtigen, so daß folgt

$$C_p - C_V = R\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right).$$

50. Nach (3.50) gilt

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A.$$

Im Falle eines Magnetikums ist $\delta W = -H\,\mathrm{d}M$, d. h. $A = -H$, $a = M$; man erhält

$$-T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H.$$

Da die innere Energie eines idealen Paramagnetikums nur von der Temperatur abhängt, bestehen die Relationen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \frac{H}{T}.$$

Daraus ergibt sich sofort

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right). \tag{1}$$

Die Form der Funktion $f(H/T)$ kann thermodynamisch nicht bestimmt werden. Für paramagnetische Gase hängt die magnetische Suszeptibilität nicht von H ab. Mit Hilfe von (1) erhält man dann das CURIEsche Gesetz

$$M = C\,\frac{H}{T}$$

(C bezeichnet die CURIEsche Konstante).

51. Aus $M = \varkappa H$ und dem CURIEschen Gesetz $\varkappa = C/T$ folgt $M = C\,H/T$. Auf Grund von (3.50) gilt für ein Magnetikum ($A = -H, a = M$)

$$-T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H.$$

Wegen $(\partial H/\partial T)_M = M/C$ haben wir $(\partial U/\partial M)_T = 0$, d.h., die innere Energie eines Paramagnetikums, das dem CURIEschen Gesetz gehorcht, hängt nicht von der Magnetisierung M (oder dem Magnetfeld H), sondern lediglich von der Temperatur T ab:

$$U = U(T).$$

Ein solches Paramagnetikum bezeichnet man deshalb als ideal.

52. Aus (2.7) und (3.50) folgt

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A,$$

wobei A und a konjugierte Größen sind, so daß die Beziehung

$$\delta W = A\,\mathrm{d}a$$

besteht. Die Ausdehnungsarbeit ist $\delta W = -f\,\mathrm{d}l = -Es\,\mathrm{d}l$, wenn s den Stabquerschnitt und E die Spannung bedeuten. Man hat demnach $a = l$ und $A = -Es$. Damit folgt

$$C_E - C_\lambda = -Ts\,l\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\lambda \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_E,$$

wobei $\lambda = \mathrm{d}l/l$ die Dehnung und l die Länge des Stabes sind.

53. Setzt man in der Formel

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A$$

$a = D$ und $A = -E/4\pi$, so ergibt sich

$$C_E - C_D = -\frac{1}{4\pi} T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E.$$

Wegen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{D}{\varepsilon}\right)_D = -\frac{E}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \qquad \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = E\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

gilt

$$C_E - C_D = \frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2 > 0,$$

d. h.

$$C_E > C_D.$$

54. Unter Verwendung des Ausdruckes

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V\,\mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V}{T}$$

für das Differential der Entropie ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

oder

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

Daraus folgt unter der Annahme, daß der Druck p eine lineare Funktion der Temperatur ist, die Beziehung $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$; C_V hängt also nicht vom Volumen ab. Das trifft für das ideale und das VAN DER WAALSsche Gas zu, da sich der Druck in beiden Fällen linear mit der Temperatur ändert.

Dagegen hängt die spezifische Wärme C_p beim VAN DER WAALSschen Gas von V ab.

55. Die maximale Temperatur des Systems bei der Wärmeaufnahme sei gleich $T_{\max}$ und die minimale Temperatur bei der Wärmeabgabe gleich $T_{\min}$ (Abb. 52). Für den Wirkungsgrad des Kreisprozesses gilt

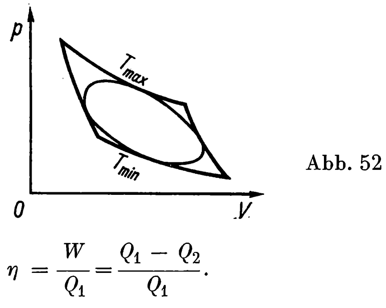


Abb. 52

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Dabei ist

$$Q_P = \int \delta Q = \int_P |\delta Q|$$

die Wärmemenge, die bei einem Umlauf aufgenommen wird (der Index P weist darauf hin, daß das Integral über die Teile des Kreisprozesses zu nehmen ist, für die $\delta Q > 0$ gilt).

$$Q_N = \int_N |\delta Q| = -\int_N \delta Q$$

bedeutet die Wärmemenge, die der Arbeitskörper bei einem Umlauf abgibt (Index N). Auf Grund der CLAUSIUSschen Gleichung gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_P \frac{\delta Q}{T} + \int_N \frac{\delta Q}{T} = \int_P \frac{|\delta Q|}{T} - \int_N \frac{|\delta Q|}{T} = 0.$$

Daraus folgt

$$\int_P \frac{|\delta Q|}{T} = \int_N \frac{|\delta Q|}{T}.$$

Wegen

$$\int_P \frac{|\delta Q|}{T} \geqq \frac{\int_P |\delta Q|}{T_{\max}} = \frac{Q_1}{T_{\max}}, \qquad \int_N \frac{|\delta Q|}{T} \leqq \frac{\int_N |\delta Q|}{T_{\min}} = \frac{Q_2}{T_{\min}}$$

haben wir

$$\frac{Q_1}{T_{\max}} \leqq \frac{Q_2}{T_{\min}}.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geqq \frac{T}{T_{\max}}, \qquad \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} \geqq \frac{T_{\min} - T_{\max}}{T_{\max}}$$

und

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqq \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_{\text{CARNOT}}.$$

Unter allen Wärmekraftmaschinen, die zwischen vorgegebenen Temperaturen nach beliebigen Kreisprozessen arbeiten, besitzt die CARNOT-Maschine demnach den größten Wirkungsgrad.

56. Nach der Definition gilt

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Dabei ist

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{41} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2),$$

$$Q_2 = |Q_{23}| + |Q_{34}| = C_V (T_1 - T_2) + R T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Man erhält damit

$$\eta = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_1 - T_2)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V (T_1 - T_2)}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}}.$$

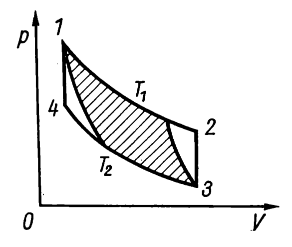


Abb. 53

Demnach besteht die Relation

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{CARNOT}},$$

d. h., der Wirkungsgrad der STIRLINGschen Luftmaschine ist kleiner als der der CARNOT-Maschine (die in Abb. 53 schraffierte Fläche entspricht dem CARNOTschen Kreisprozeß).

57. Verbrennungsmotoren leisten ihre Arbeit nicht auf Kosten einer von außen zugeführten Wärmemenge, sondern der inneren Energie des Arbeitsstoffes (Verbrennungsgemisch). Beim OTTOschen Kreisprozeß wird das in den Zylinder eingesaugte Verbrennungsgemisch adiabatisch komprimiert (*1* — *2*), durch einen Funken gezündet und isochor verbrannt (*2* — *3*); anschließend dehnt es sich aus (*3* — *4*) und wird schließlich in die Atmosphäre ausgestoßen (*4* — *1*).

Bei diesem Kreisprozeß ist der Wirkungsgrad $\eta = W/Q_1$, wobei W die bei einem Umlauf geleistete Arbeit und Q_1 die im Zylinder entwickelte Wärmemenge bedeuten. W ist gleich der Differenz zwischen den Arbeiten auf den beiden Adiabaten. Sieht man das Verbrennungsgemisch als ideales Gas an, so ergibt sich

$$W = C_V(T_3 - T_4) - C_V(T_2 - T_1),$$

$$Q_1 = C_V(T_3 - T_2)$$

und

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Wir drücken nun η durch ε aus. Mit Hilfe der Adiabatengleichung

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

erhält man

$$T_3 = T_4 \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} = T_4\,\varepsilon^{\gamma-1}, \qquad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = T_1\,\varepsilon^{\gamma-1}.$$

Demnach gilt

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}.$$

In der Praxis liegt ε zwischen 3,5 und 7, und der Wirkungsgrad η ist $\approx 25\%$.

58. Die Zustandsänderungen des DIESELschen Kreisprozesses sind adiabatische Kompression atmosphärischer Luft (*1* — *2*), isobare Expansion (Einspritzen des Verbrennungsgemisches und Verbrennung, *2* — *3*), adiabatische Expansion (*3* — *4*) und Abkühlung bei konstantem Volumen (*4* — *1*).

Bei einem Umlauf wird die Arbeit

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} = C_V(T_1 - T_2) + R(T_3 - T_2) + C_V(T_3 - T_4)$$

geleistet und im Zylinder die Wärmemenge

$$Q_1 = Q_{23} = C_p(T_3 - T_2)$$

entwickelt.

Es folgt

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{C_V(T_1 - T_2) + (C_p - C_V)(T_3 - T_2) + C_V(T_3 - T_4)}{C_p(T_3 - T_2)} =$$

$$= 1 - \frac{1}{\gamma}\,\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_1}$$

oder

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\,\frac{T_1}{T_2}\,\frac{\dfrac{T_4}{T_3} - 1}{\dfrac{T_3}{T_2} - 1}.$$

Wegen

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \qquad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}},$$

$$\frac{T_2}{V_2} = \frac{T_3}{V_3}, \qquad \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \varrho,$$

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}, \qquad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

ergibt sich

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \varrho\varrho^{\gamma-1} = \varrho^{\gamma}.$$

Für den Wirkungsgrad erhält man daraus den Ausdruck

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}}\,\frac{\varrho^{\gamma} - 1}{\varrho - 1}.$$

59. Nach Definition ist

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}, \qquad \varphi = \frac{Q_1}{W}, \qquad \psi = \frac{Q_2}{W}.$$

Im Falle des CARNOTschen Kreisprozesses ergibt sich

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Für den umgekehrten Kreisprozeß schließt man daraus leicht auf die Ausdrücke

$$\varphi = \frac{T_1}{T_1 - T_2}, \qquad \psi = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Eine Änderung der höheren Temperatur hat wie auf η so auch auf φ und ψ einen schwächeren Einfluß als eine Änderung der tieferen Temperatur; denn aus

$$\frac{\partial\varphi}{\partial T_1} = -\frac{T_2}{(T_1 - T_2)^2}, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial T_2} = \frac{T_1}{(T_1 - T_2)^2}$$

und

$$\left|\frac{\partial\varphi}{\partial T_1}\right| < \left|\frac{\partial\varphi}{\partial T_2}\right|, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial T_1} = -\frac{T_2}{(T_1 - T_2)^2}, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial T_2} = \frac{T_1}{(T_1 - T_2)^2}$$

folgt

$$\frac{\partial\varphi}{\partial T_1} = \frac{\partial\psi}{\partial T_1}, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial T_2} = \frac{\partial\psi}{\partial T_2}, \qquad \left|\frac{\partial\psi}{\partial T_1}\right| < \left|\frac{\partial\psi}{\partial T_2}\right|.$$

60. Die Definition für n_- lautet

$$n_- = \frac{Q}{Q_1}$$

mit $Q = Q_2 + Q_2'$. Bei einer Wärmekraftmaschine ist die Arbeit $W = Q_1 - Q_2$, während für eine Wärmepumpe $W = Q_2' - Q_0$ gilt. Wir haben also $Q_1 - Q_2 = Q_2' - Q_0$, $Q = Q_2 + Q_2' = Q_1 + Q_0$ und

$$n_- = 1 + \frac{Q_0}{Q_1} = 1 + \frac{Q_0}{W}\frac{W}{Q_1} = 1 + \psi\eta = 1 + (\varphi - 1)\eta .$$

Da eine Wärmepumpe betrachtet wird, die zwischen den Temperaturen T_0 und T_2 arbeitet, erhalten wir mit Hilfe der bereits berechneten Ausdrücke

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{und} \quad \psi = \frac{T_0}{T_2 - T_0}$$

(vgl. die Lösung der Aufgabe 59) die Beziehung

$$n_- = \frac{T_2(T_1 - T_0)}{T_1(T_2 - T_0)} .$$

61. Nach Definition ist

$$n_+ = \frac{Q_1}{Q} = \frac{Q_1}{Q_2 + Q_2'} .$$

Wegen

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_0}{Q_2} = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_0}{T_2}$$

ergibt sich

$$\varphi = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}, \qquad \psi = \frac{Q_2'}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} .$$

Daraus folgt

$$Q_2 = \frac{W}{\eta}, \qquad Q_1 = W\varphi, \qquad Q_2' = W\psi .$$

Es gilt also

$$n_+ = \frac{\varphi\eta}{1 + \psi\eta} = \frac{\varphi\eta}{1 + (\varphi - 1)\eta}$$

oder

$$n_+ = \frac{T_1(T_2 - T_0)}{T_2(T_1 - T_0)} .$$

62. Strenggenommen ist kein realer Vorgang vollständig reversibel, da sich die Gesamtheit der Bedingungen, unter denen er stattfindet, im unendlichen Universum niemals wiederholen kann. Das ist ein Hinweis darauf, daß das Universum eine Vergangenheit und eine Zukunft besitzt. Die Reversibilität physikalischer Vorgänge hat nicht absoluten, sondern

relativen Charakter. Reversibilität und Irreversibilität bilden in der Natur eine dialektische Einheit. Die Tatsache, daß die mechanischen Bewegungsgleichungen gegen die Umkehr der Zeitrichtung invariant sind, läßt den Eindruck entstehen, als seien alle Naturerscheinungen absolut reversibel. In Wirklichkeit ist diese Invarianz jedoch ein Ausdruck dafür, daß die mechanischen Bewegungsgleichungen ebenso wie alle physikalischen Gesetze die wirkliche Bewegung nicht vollständig und allseitig beschreiben.

63. Makroskopisch wird der Zustand eines Systems durch die Werte solcher Parameter wie Druck, Volumen, Dichte usw. charakterisiert. Mikroskopisch bestimmt man den Zustand eines Systems durch die Angabe der Koordinaten und Impulse für die Gesamtheit der Moleküle. Bei Vertauschung zweier Teilchen ändert sich der Mikrozustand, während der Makrozustand ungeändert bleibt (dabei berücksichtigen wir keine Quanteneffekte). Die Zahl der verschiedenen Mikrozustände, die einen vorgegebenen Makrozustand realisieren, bezeichnet man als seine thermodynamische Wahrscheinlichkeit. Die Entropie eines Systems ist mit der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit W des interessierenden Zustandes durch die BOLTZMANNsche Beziehung $S = k \ln W$ verknüpft.

PLOTKIN zeigte in einer Arbeit [13], daß die verschiedenen Mengen der Mikrozustände, die die verschiedenen Makrozustände realisieren, im Falle des unendlich ausgedehnten Universums alle dieselbe Mächtigkeit (die Mächtigkeit des Kontinuums) besitzen. Deshalb sind alle Makrozustände gleichwertig, und es gibt keine Übergänge von weniger wahrscheinlichen zu wahrscheinlicheren Zuständen. Die thermodynamischen und statistischen Schlußfolgerungen über das thermodynamische Gleichgewicht gelten also nicht für das unendlich ausgedehnte Weltall.

Wir betrachten ein System aus abzählbar vielen identischen Teilchen (z. B. Molekülen). Jeder mögliche Mikrozustand des Systems kann durch eine Reihe ganzer positiver Zahlen $n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots$ beschrieben werden. Dabei bedeutet n_i die Teilchenzahl im i-ten Zustand. Die Zahl W aller Mikrozustände, die einen vorgegebenen Makrozustand realisieren, ist

$$W = \frac{N!}{\prod\limits_i n_i!}$$

mit $N = \sum\limits_i n_i$. Auf Grund der STIRLINGschen Formel gilt für $N \gg 1$

$$N! = N^N.$$

Damit ergibt sich

$$W = \frac{N^N}{\prod\limits_i n_i^{n_i}} = \prod \left(\frac{N}{n_i}\right)^{n_i}.$$

Nimmt man $N/n_i = 2^{\alpha_i}$ mit $\alpha_i > 0$ an, so hat man wegen $N/n_i > 1$ die Beziehung

$$W = 2^{\sum\limits_i \alpha_i n_i}. \tag{1}$$

Die aus $\sum\limits_i \alpha_i n_i$ Elementen bestehende Menge ist nach Voraussetzung abzählbar. Aus (1) folgt dann mit Hilfe eines mathematischen Satzes, daß die Menge der W Mikrozustände von der Mächtigkeit des Kontinuums ist.

64. Man kann von Z_0 aus durch nichtstatische Ausdehnung zu jedem beliebigen Zustand im Gebiet α zwischen der Adiabaten und der Energieniveaulinie gelangen. Jeder Zustand im Gebiet β zwischen der Adiabaten und Isochoren kann durch nichtstatische adiabatische Kompression erreicht werden. Schließlich sind alle Zustände im Gebiet γ zwischen der Isochoren und der Energieniveaulinie von Z_0 aus durch eine Kombination von nichtstatischer

adiabatischer Ausdehnung und nichtstatischer adiabatischer Kompression erreichbar. Für alle Zustände des Gebietes Z ist die Entropie S kleiner als S_0; sie sind also adiabatisch unerreichbar (adiabatisch absolut unerreichbare Zustände). Bei einem Übergang von Z_0 nach Z muß dem Körper eine gewisse Wärmemenge entzogen werden. Könnte man diese ohne „Kompensation" in Arbeit umwandeln, so kämen wir im vorliegenden Fall zu der Schlußfolgerung, daß jeder beliebige Zustand aus Z von jedem beliebigen Zustand Z_0 aus adiabatisch erreichbar ist. Wir sehen, daß die absolute adiabatische Unerreichbarkeit eine Folge aus beiden Teilen des zweiten Hauptsatzes ist, während die relative (quasistatische) adiabatische Unerreichbarkeit lediglich den ersten Teil des zweiten Hauptsatzes voraussetzt, nach dem kein Perpetuum mobile zweiter Art existiert.

65. Bei adiabatischen Prozessen gilt

$$\mathrm{d}U = - p\,\mathrm{d}V.$$

Mit Hilfe von

$$pV = \frac{2}{3} U$$

ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}U}{U} = - \frac{2}{3} \frac{\mathrm{d}V}{V}.$$

Daraus folgt

$$U = \mathrm{const} \cdot n^{2/3}, \tag{1}$$

wobei $n = N/V$ die Anzahl der Elektronen in der Volumeinheit bedeutet. Da der adiabatische und der isotherme Prozeß am absoluten Temperaturnullpunkt miteinander übereinstimmen, folgt aus Gl. (1) die Abhängigkeit der „Nullpunktsenergie" von der Elektronenkonzentration. Die Anwendung der Fermi-Statistik auf ein Elektronengas ergibt dieselbe n-Abhängigkeit von U und führt außerdem zu einem Ausdruck für die Konstante in Gl. (1).

66. Setzt man in Gl. (4.7) $A = -H$ und $a = M$, so erhält man

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H.$$

Nach dem Curieschen Gesetz

$$M = \varkappa H = \frac{CH}{T}$$

gilt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = - \frac{CH}{T^2}.$$

Daraus folgt für $T \to 0$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \to - \infty$$

im Widerspruch zum dritten Hauptsatz, wonach $(\partial S/\partial H)_T \to 0$ für $T \to 0$. Demzufolge ist das Curiesche Gesetz nicht bis zu beliebig tiefen Temperaturen anwendbar.

67. Wir nehmen an, die erste Behauptung sei falsch. Das Verhalten eines Systems bei tiefen Temperaturen werde also durch Abb. 54 richtig beschrieben. Dann kann man den absoluten Temperaturnullpunkt erhalten, indem man den Zustand *1* durch reversible adiabatische Expansion in den Zustand *2* überführt. Dabei muß die Temperatur T_1 des Anfangszustandes der Gleichung

$$S(V_1, T_1) = S(V_2, 0)$$

genügen.

Wir nehmen nun an, der absolute Nullpunkt sei erreichbar. Es ist zu zeigen, daß dann die Differenz der zu verschiedenen Parameterwerten gehörenden Entropien nicht verschwindet.

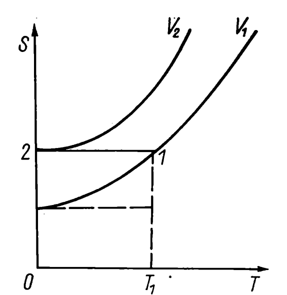


Abb. 54

Das geht jedoch aus Abb. 18 unmittelbar hervor. Ist der beschriebene Prozeß möglich, so muß die Entropie am absoluten Nullpunkt im Zustand mit dem Volumen V_1 einen anderen Wert als im Zustand mit dem Volumen V_2 besitzen, weil sie bei konstantem Volumen eine monoton wachsende Funktion der Temperatur ist:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \qquad C_V > 0.$$

68. Bei isothermen Prozessen ($\mathrm{d}T = 0$) gilt

$$\delta Q = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V.$$

Die Ableitung $(\partial p/\partial T)_V$ hängt von T und V ab. Aus

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha T$$

für $T \to 0$ folgt $\delta Q = 0$ bei $T = 0$ und wegen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{c}{T}$$

für $T \to 0$ gilt am absoluten Nullpunkt $\delta Q = c\,\mathrm{d}V \neq 0$. Die Abhängigkeit der Ableitung $(\partial p/\partial T)_V$ von T und V kann ebenso wie die thermische Zustandsgleichung $p = p(V, T)$ nicht mit Hilfe des ersten und zweiten Hauptsatzes bestimmt werden. Aus diesen Hauptsätzen ergibt sich also nicht, daß die Nullisotherme ($T = 0$) gleichzeitig eine Adiabate ($S = \mathrm{const}$) darstellt. Dieser Schluß ist erst mit Hilfe des dritten Hauptsatzes möglich, wonach $(\partial p/\partial T)_V = 0$ für $T = 0$ ist.

69. Die Entstehung eines Niveauunterschiedes von Flüssigkeiten in Behältern, die durch eine Kapillare verbunden sind und auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden, bezeichnet man als thermomechanischen Effekt. Im Falle normaler Flüssigkeiten ist er ebenso wie der SEEBECK-Effekt (an der Verbindungsstelle verschiedener Leiter mit unterschiedlichen Temperaturen entsteht eine elektromotorische Kraft, s. Abschn. 11.2.) eine irreversible Erscheinung. Ein solcher thermomechanischer Effekt existiert auch im He II, wird jedoch durch einen bedeutend stärkeren, für He II charakteristischen reversiblen Effekt überdeckt, den man ebenfalls als thermomechanischen Effekt bezeichnet.

Wie in der Aufgabenstellung erwähnt wurde, verhält sich He II wie ein Gemisch aus einer suprafüssigen (s) und einer normalen Flüssigkeit (n).[1] In den beiden Behältern befinde sich He II. Bei gleichen Temperaturen stimmen die „Konzentrationen" der suprafüssigen und normalen Komponente in beiden Behältern überein. Erhöht man die Temperatur des einen Gefäßes, so nimmt die Konzentration der suprafüssigen (bzw. normalen) Komponente ab (bzw. zu), da ein Teil der s-Komponente in die n-Komponente übergeht. Der entstehende Unterschied in den Konzentrationen der Komponenten muß sich im Laufe der Zeit wieder ausgleichen. Die s-Komponente wird also beginnen, vom kälteren in den wärmeren Behälter zu fließen, während die n-Komponente in umgekehrter Richtung fließt. Da die s-Komponente ungehindert durch die Kapillare strömt, werden sich ihre Konzentrationen in beiden Behältern sehr schnell ausgleichen, während der Konzentrationsausgleich für die n-Komponente infolge der inneren Reibung bedeutend langsamer erfolgt. Aus diesem Grund muß die Flüssigkeit im wärmeren Behälter ansteigen, so daß eine Druckdifferenz Δp entsteht (s. Abb. 55).

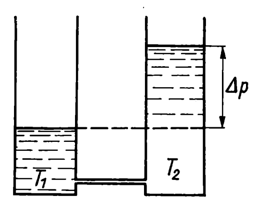


Abb. 55

Um Δp und ΔT zu finden, benutzen wir die Bedingung des „chemischen Gleichgewichts" (s. S. 147), nach der bekanntlich die chemischen Potentiale, die wir hier auf 1 g Helium beziehen, übereinstimmen müssen:

$$\mu(p_1, T_1) = \mu(p_2, T_2) \tag{1}$$

(p_1, T_1 und p_2, T_2 sind Druck und Temperatur im ersten bzw. zweiten Behälter).

Da die Drücke in den beiden Behältern bei gleichen Temperaturen in gleichen Höhen übereinstimmen, wird die Druckdifferenz $\Delta p = p_2 - p_1$ bei einer kleinen Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ ebenfalls klein sein. Entwickelt man $\mu(p_2, T_2)$ nach Potenzen von ΔT und Δp, so ergibt sich mit Hilfe von (1) näherungsweise

$$\mu(p_2, T_2) - \mu(p_1, T_1) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \Delta T = 0$$

[1]) Diese Auffassung ist wie jede klassische Vorstellung von Quantenerscheinungen natürlich nur ein zweckmäßiges Hilfsmittel zur Beschreibung der Quantenflüssigkeit He II. In Wirklichkeit gibt es keine Einteilung der Heliumteilchen in „suprafüssige" und „normale".

oder

$$v\Delta p - s\Delta T = 0$$

(v und s sind Volumen und Entropie von 1 g He II). Daraus folgt

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{s}{v}$$

oder

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \varrho s, \tag{2}$$

wobei ϱ die Dichte des He II bei der vorgegebenen Temperatur bedeutet.

Wegen $\varrho s > 0$ folgt $\Delta p/\Delta T > 0$. Für $\Delta T > 0$ ist die Druckdifferenz Δp positiv, d. h., die Flüssigkeit im wärmeren Behälter steigt an.

Die Formel (2) wurde 1939 von G. London mit der Methode der Kreisprozesse gefunden und zwei Jahre später von P. L. Kapiza experimentell bestätigt. L. D. Landau leitete sie mit Hilfe der Methode der thermodynamischen Potentiale ab.

Der thermomechanische Effekt im He II ist umkehrbar. Während eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Behältern eine Druckdifferenz hervorruft, entsteht umgekehrt durch eine Druckdifferenz eine entsprechende Temperaturdifferenz. Der umgekehrte thermomechanische Effekt wird als mechanokalorischer Effekt bezeichnet. Im He II wurde er 1939 beobachtet. Man konnte zeigen, daß eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Behältern erzeugt wird, wenn das He II durch die Kapillare vom höheren zum tieferen Niveau fließt (Abb. 56).

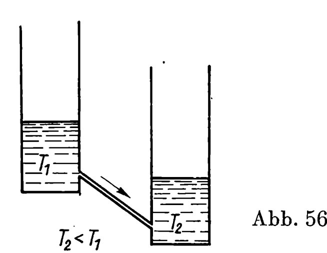


Abb. 56

Quantitativ wird die Abhängigkeit der Größe ΔT von Δp beim mechanokalorischen Effekt ebenfalls durch die Beziehung (2) bestimmt, die wir nun in der Form

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{1}{\varrho s} \tag{3}$$

schreiben.

Diese Formel zeigt, daß die Temperatur im unteren Behälter (mit dem Druck $p_2 < p_1$, wobei p_1 der Druck im oberen Behälter ist), in den das He II fließt, abnimmt, d. h., für $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$ folgt $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$ oder $T_2 < T_1$.

Dieses Ergebnis ist ebenfalls darauf zurückzuführen, daß die s-Komponente des He II ungehindert durch die Kapillare fließen kann. Ihre Entropie verschwindet, und sie besitzt daher (auf Grund des dritten Hauptsatzes) die Temperatur $T = 0$.

70. Wir betrachten einen reversiblen Kreisprozeß, bei dem ein System aus Flüssigkeit und gesättigtem Dampf als Arbeitssubstanz dient. Abb. 57 zeigt das (V, p)-Diagramm dieses

Kreisprozesses. Auf dem Abschnitt *1* — *2* dehnt sich das System isotherm (bei der Temperatur T) aus, wobei eine Masseneinheit Flüssigkeit in Dampf übergehen und der Druck sich nicht ändern möge. Dem oberen Wärmereservoir werde dabei die Wärmemenge $Q_1 = \lambda$ entnommen. Die anschließende adiabatische Ausdehnung *2* — *3* führe zu einem Druck- und Temperaturabfall dp bzw. dT. Bei der isothermen Kompression *3* — *4* werde an das untere Wärmereservoir die Wärmemenge Q_2 abgegeben. Die adiabatische Kompression *4* — *1* erhöhe die Temperatur des Systems wieder auf den Wert T.

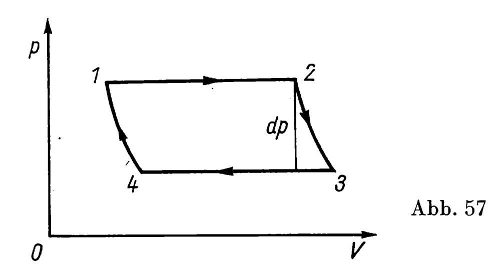


Abb. 57

Die Arbeit bei einem Umlauf ist

$$Q_1 - Q_2 = (v_2 - v_1)\,\mathrm{d}p,$$

wobei v_2 und v_1 das spezifische Dampf- bzw. Flüssigkeitsvolumen bezeichnen. Man hat

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{v_2 - v_1}{\lambda}\,\mathrm{d}p.$$

Für einen reversiblen Kreisprozeß gilt jedoch

$$\eta = \frac{T - (T - \mathrm{d}T)}{T} = \frac{\mathrm{d}T}{T},$$

so daß

$$\frac{v_2 - v_1}{\lambda}\,\mathrm{d}p = \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

wird. Daraus ergibt sich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)},$$

die die Druckänderung des gesättigten Dampfes mit der Temperatur bestimmt.

71. Ein reversibles galvanisches Element durchlaufe einen Kreisprozeß. Es möge zunächst isotherm, dann adiabatisch Arbeit leisten. Anschließend soll am Element erst isotherm und dann adiabatisch Arbeit verrichtet werden. Das letzte wird erreicht, indem Strom einer äußeren Quelle durch das Element hindurchgeschickt wird.

Abb. 58 zeigt das (e, E)-Diagramm dieses Kreisprozesses (e ist die durch das Element fließende Ladung und E seine elektromotorische Kraft). Auf der Isothermen von *1* nach *2* wird dem oberen Wärmereservoir die Wärmemenge $Q_1 = U_2 - U_1 + W_1$ entzogen. Die isotherme Arbeit ist dabei $W = eE$, und die Änderung $U_1 - U_2$ der inneren Energie stimmt mit der Wärmetönung der im Element ablaufenden chemischen Reaktion überein. Es gilt also

$U_2 - U_1 = -q\,e$ (q ist die Wärmetönung je hindurchfließender Ladung) und $Q_1 = eE - qe$. Durch die adiabatische Arbeit entlang $2-3$ nimmt die elektromotorische Kraft des Elements um $\mathrm{d}E$ ab. Die Temperatur ändert sich ebenfalls. Der reversible Kreisprozeß wird

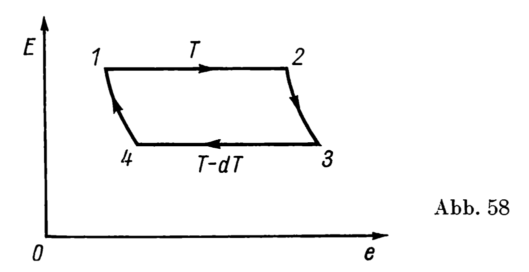


Abb. 58

geschlossen, indem Strom aus einer äußeren Quelle durch das Element hindurchgeschickt wird. Die Arbeit ist bei einem Umlauf gleich der eingeschlossenen Fläche $e\,\mathrm{d}E$, d. h.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{e\,\mathrm{d}E}{eE - qe} = \frac{\mathrm{d}E}{E - q}.$$

Da für einen reversiblen Kreisprozeß

$$\eta = \frac{T - (T - \mathrm{d}T)}{T} = \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

ist, folgt

$$\frac{\mathrm{d}E}{E - q} = \frac{\mathrm{d}T}{T}.$$

Daraus ergibt sich die HELMHOLTZsche Gleichung

$$E = q + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right),$$

die in Abschn. 6.1. diskutiert wird.

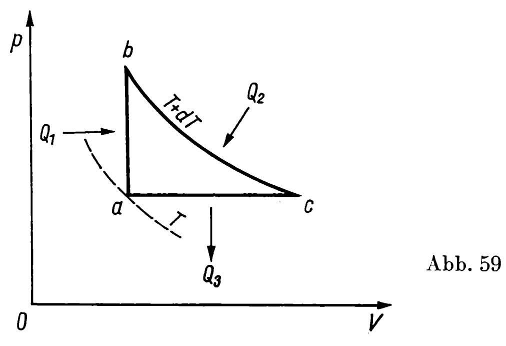


Abb. 59

72. Wir betrachten einen Kreisprozeß, der aus einer Isochoren, einer Isobaren und einer Isothermen besteht (s. Abb. 59). Nach dem ersten Hauptsatz gilt für die Arbeit W bei diesem Prozeß

$$W = Q_1 + Q_2 - Q_3,$$

wobei

$$Q_1 = C_V \mathrm{d}T, \qquad Q_2 = l\,\mathrm{d}V = l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T, \qquad Q_3 = C_p\,\mathrm{d}T$$

und

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

die latente Wärme der isothermen Expansion ist. Aus der Abb. 59 lassen sich folgende Beziehungen ablesen:

$$\overline{ab} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T, \qquad \overline{ac} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

und

$$W = \frac{1}{2}\,\overline{ab}\cdot\overline{ac} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (\mathrm{d}T)^2.$$

Es gilt also

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (\mathrm{d}T)^2 = C_V\,\mathrm{d}T + l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T - C_p\,\mathrm{d}T.$$

Daraus folgt

$$C_p - C_V = l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

oder

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

73. Mit

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

und

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \qquad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

oder

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

und

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = 1. \tag{1}$$

Ersetzt man p und V durch die konjugierten Größen a und A, so geht Gl. (1) über in

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_A - \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_a = 1. \tag{2}$$

Die Veränderlichen T und S sind ebenfalls konjugierte Größen. Führt man dementsprechend T in A_1 und S in a_1 über, so erhält man aus (1) die Beziehung

$$\left(\frac{\partial A_1}{\partial A}\right)_a \left(\frac{\partial a_1}{\partial a}\right)_A - \left(\frac{\partial A_1}{\partial a}\right)_A \left(\frac{\partial a_1}{\partial A}\right)_a = 1.$$

Mit $A = T$, $a = S$ und $A_1 = p$, $a_1 = V$ ergibt sich daraus die Relation

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = 1.$$

Diese Gleichung ergibt sich auch unmittelbar, wenn man in (1) die Substitutionen

$$T \to p, \qquad V \to S$$

und

$$S \to V, \qquad p \to T$$

vornimmt.

74. Es gilt

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}.$$

Mit Hilfe der Identität

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

folgt

$$C_p - C_V = -T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Wegen

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial T\,\partial V}, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T$$

ergibt sich

$$C_p - C_V = T\frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\,\partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}.$$

75. Unter Berücksichtigung der Eigenschaften von Funktionaldeterminanten erhält man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)}\,\frac{\partial(p, T)}{\partial(V, S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)}\,\frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} =$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

76. Analog zu Aufgabe 75 folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)}\,\frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)}\,\frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}.$$

77. Mit Hilfe der Ausdrücke

$$F(T, V) = U - TS = C_V T + U_0 - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0) =$$
$$= C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - TS_0 + U_0,$$
$$Z(T, p) = U - TS + pV = C_V T + U_0 - T(C_p \ln T - R \ln p + S_0) + RT =$$
$$= C_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0,$$
$$H(S, p) = U + pV = C_V T + U_0 RT = C_p T + U_0$$

und der Beziehung

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S_0$$

oder

$$T = p^{1-\frac{1}{\gamma}} e^{\frac{S - S_0}{C_p}}$$

ergibt sich

$$H(S, p) = C_p p^{1-\frac{1}{\gamma}} e^{\frac{S - S_0}{C_p}} + U_0.$$

78. a) Aus der Beziehung

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p$$

folgt, daß die Entropie als Funktion der unabhängigen Veränderlichen p und H ein thermodynamisches Potential ist. Es gilt

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}H - \frac{V}{T}\,\mathrm{d}p$$

und

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}, \qquad V = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}.$$

b) Wie die Gleichung

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$$

zeigt, ist das Volumen als Funktion der unabhängigen Veränderlichen T und F ein thermodynamisches Potential. Man erhält

$$\mathrm{d}V = -\frac{S}{p}\,\mathrm{d}T - \frac{1}{p}\,\mathrm{d}F$$

und

$$p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T}, \qquad S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F}{\left(\frac{\partial V}{\partial F}\right)_T}.$$

79. Das Differential des PLANCKschen Potentials ist

$$\mathrm{d}\Phi = \mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p}{T} + \frac{U + pV}{T^2}\,\mathrm{d}T$$

oder

$$\mathrm{d}\Phi = -\frac{V}{T}\,\mathrm{d}p + \frac{U + pV}{T^2}\,\mathrm{d}T.$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{U + pV}{T^2}$$

sowie

$$V = -T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T, \qquad U = T\left[T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T\right]$$

und

$$S = \Phi + T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p.$$

Daher gilt

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = -\frac{Z}{T}.$$

80. Aus

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$$

und

$$\mathrm{d}Z = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p$$

folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Mit

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1}$$

ergibt sich

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Ableitungen $(\partial S/\partial V)_T$ und $(\partial S/\partial p)_T$ zu erhalten, bestimmen wir die freie Energie des Kristalls bei tiefen Temperaturen. Aus der Beziehung

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \alpha T^3$$

folgt für die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie die Formel

$$U = \int \alpha T^3 \, \mathrm{d}T = \frac{\alpha}{4} T^4,$$

während sich die freie Energie zu

$$F = - T \int \frac{U}{T^2} \mathrm{d}T = - \frac{\alpha}{12} T^4$$

ergibt. Daher gilt

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{3} T^3.$$

Aus dieser Relation folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \sim T^3, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \sim T^3,$$

d. h.

$$C_p - C_V \sim T^7.$$

81. Wegen $S = \alpha T$ mit α als Proportionalitätsfaktor liefert die Beziehung (1) aus der Lösung von Aufgabe 80 für das Elektronengas eines Metalls bei tiefen Temperaturen die Gleichung

$$C_p - C_V \sim T^3.$$

82. Die innere Energie U eines Plasmas kann in der Form $U = U_{\mathrm{id}} + U_{\mathrm{el}}$ geschrieben werden, wobei U_{id} die kinetische Energie der sich ungeordnet bewegenden Teilchen (innere Energie des idealen Gases) und U_{el} ihre mittlere elektrostatische Wechselwirkungsenergie bedeuten. U_{id} ist bekanntlich

$$U_{\mathrm{id}} = C_V T + U_0.$$

Für die Energie U_{el} folgt aus dem Coulombschen Gesetz

$$U_{\mathrm{el}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} e_i \varphi_i.$$

Dabei ist φ_i das Potential des Feldes, das am Ort der i-ten Ladung durch alle übrigen Ladungen erzeugt wird.

Im Falle eines Plasmas, das aus zwei Teilchensorten entgegengesetzter Ladungen besteht, gilt

$$U_{\mathrm{el}} = \frac{1}{2} Ne \, \varphi_+ - \frac{1}{2} Ne \, \varphi_- = \frac{1}{2} Ne(\varphi_+ - \varphi_-).$$

φ_+ und φ_- bezeichnen hier das Potential des Feldes, das am Ort der betrachteten positiven bzw. negativen Ladung durch alle übrigen Ladungen erzeugt wird.

Wir berechnen φ_+ und φ_-. In unmittelbarer Nähe einer vorgegebenen Ladung werden sich vorwiegend Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen aufhalten. Im Abstand r herrsche die Ladungsdichte

$$\varrho(r) = e(n_+ - n_-),$$

wobei n_+ und n_- die Konzentration der positiven bzw. negativen Ladungen am Ort r bedeuten. Das Potential des Feldes, das durch alle Ladungen (einschließlich der Ladung e) erzeugt wird, genügt der POISSONschen Gleichung

$$\Delta\varphi(r) = -4\pi\varrho(r).$$

In diesem von ihnen selbst erzeugten („self consistent") Feld halten sich die geladenen Teilchen auf. Ihre Konzentrationen n_+ und n_- an einem bestimmten Ort werden daher durch die BOLTZMANNschen Formeln

$$n_+(r) = n_0 \mathrm{e}^{-\frac{e\varphi}{kT}}, \qquad n_-(r) = n_0 \mathrm{e}^{\frac{e\varphi}{kT}}$$

bestimmt, die der barometrischen Höhenformel

$$n(Z) = n_0 \mathrm{e}^{-\frac{mgZ}{kT}}$$

für die Teilchenzahldichte n, die sich unter dem Einfluß des Schwerefeldes in der Höhe Z einstellt, analog sind. T ist die absolute Temperatur, $k = R/N$ die BOLTZMANNsche Konstante und $n_0 = N/V$ die mittlere Konzentration der geladenen Teilchen eines Vorzeichens. Es ergibt sich

$$\varrho = e n_0\left(\mathrm{e}^{-\frac{e\varphi}{kT}} - \mathrm{e}^{\frac{e\varphi}{kT}}\right)$$

und

$$\Delta\varphi = 4\pi e n_0\left(\mathrm{e}^{\frac{e\varphi}{kT}} - \mathrm{e}^{-\frac{e\varphi}{kT}}\right).$$

Im Falle eines verdünnten Plasmas ist die mittlere potentielle Energie $e\varphi$ einer Ladung klein gegen die mittlere Energie $^3/_2\, kT$ seiner Wärmebewegung. Man kann also näherungsweise schreiben

$$\mathrm{e}^{\frac{e\varphi}{kT}} = 1 + \frac{e\varphi}{kT}$$

und

$$\Delta\varphi = \varkappa^2\varphi$$

mit

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi e^2 n_0}{kT}.$$

Da das Feld kugelsymmetrisch sein muß, gilt

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(r\varphi)$$

und

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}(r\varphi) = \varkappa^2(r\varphi).$$

Daraus folgt

$$r\varphi = C_1 \mathrm{e}^{-\varkappa r} + C_2 \mathrm{e}^{\varkappa r} \quad \text{und} \quad \varphi(r) = \frac{C_1}{r}\mathrm{e}^{-\varkappa r} + \frac{C_2}{r}\mathrm{e}^{\varkappa r}.$$

Die Konstante C_2 muß gleich Null sein, da das Potential in großer Entfernung von der vorgegebenen Ladung ($r \to \infty$) nicht unendlich groß werden darf. Wir erhalten daher

$$\varphi(r) = \frac{C_1}{r} e^{-\varkappa r}.$$

Für das Potential des Feldes, das im Punkt r durch alle Ladungen mit Ausnahme der eingangs herausgegriffenen Ladung erzeugt wird, ergibt sich daraus

$$\varphi_1(r) = \frac{C_1}{r} e^{-\varkappa r} - \frac{e}{r}.$$

Am Ort $r = 0$ der Ladung selbst folgt für das Potential φ_+ der Ausdruck

$$\varphi_+ = \lim_{r \to 0} \frac{1}{r} (C_1 e^{-\varkappa r} - e) = \lim_{r \to 0} \frac{1}{r} \left[C_1 - C_1 \varkappa r + \frac{1}{2} C_1 (\varkappa r)^2 - \ldots - e \right] =$$

$$= \lim_{r \to 0} \frac{C_1 - e}{r} - C_1 \varkappa.$$

Damit diese Größe endlich ist, muß $C_1 = e$ gesetzt werden, so daß

$$\varphi_+ = - e\varkappa, \qquad \varphi_- = e\varkappa,$$

$$\varphi(r) = \frac{e}{r} e^{-\varkappa r}, \qquad \varphi_1(r) = e \frac{e^{-\varkappa r} - 1}{r}$$

gilt. Die Formel für $\varphi(r)$ zeigt, daß das Potential des Feldes in der Umgebung der vorgegebenen Ladung e exponentiell abnimmt. Dadurch unterscheidet sich ein Plasma grundsätzlich von einem homogenen dielektrischen Medium, in dem das Feld einer äußeren Ladung in beliebigem Abstand von dieser um den Faktor ε kleiner als ihr Feld im Vakuum ist.

Die Größe

$$d = \frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{kTV}{8\pi e^2 N}}$$

bestimmt das Gefälle des Potentials in der Umgebung der Ladung, d. h. die Eindringtiefe eines äußeren elektrischen Feldes im Plasma. Man bezeichnet sie als Debyeschen Radius. Das Potential einer Ladung im Plasma fällt also stärker ab als das Coulomb-Potential. Das ist verständlich, da sie von einer entgegengesetzt geladenen Ladungswolke umgeben ist, die ihr Feld schwächt (abschirmt).

Wir erhalten

$$U_{el} = \frac{1}{2} Ne(\varphi_+ - \varphi_-) = -Ne^2 \varkappa = -\frac{e^2}{d} N = -Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{kTV}}$$

und

$$U = C_V T - Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{kTV}}.$$

Während die innere Energie U_{id} des idealen Gases nicht vom Volumen abhängt, fällt der Anteil U_{el} mit $1/\sqrt{V}$ ab. Für ein stark verdünntes Plasma ($V \to \infty$) gilt $U_{el} \to 0$, da die Wechselwirkung zwischen den Teilchen sehr schwach wird.

83. a) Aus $F = U - TS$ folgt

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) =$$
$$= C_V(T_2 - T_1) - [T_2(C_V \ln T_2 + R \ln V_2 + S_0) =$$
$$- T_1(R \ln V_1 + C_V \ln T_1 + S_0)] -$$
$$= C_V(T_2 - T_1) - R(T_2 \ln V_2 - T_1 \ln V_1) - C_V(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) -$$
$$- (T_2 - T_1)S_0 .$$

Für $V_1 = V_2 = 1\,l$ erhält man im Falle eines zweiatomigen idealen Gases ($C_V =$ 5cal/grd Mol)

$$\Delta F = [5 \cdot 100 - 5(373 \ln 373) - 100\, S_0]\ \text{cal/Mol} = (-2885{,}7 - 100\, S_0)\ \text{cal/Mol}.$$

Mit

$$Z = F + pV$$

folgt

$$\Delta Z = \Delta F + \Delta(pV) = \Delta F + V(p_2 - p_1) =$$
$$= \left[-2885{,}7 - 100\, S_0 + 1 \left(\frac{373}{273} - 1\right) 22{,}4 \cdot 24{,}214\right] \text{cal/Mol} =$$
$$= (-2687 - 100\, S_0)\ \text{cal/Mol}.$$

b) Die Beziehung

$$\Delta F = C_p(T_2 - T_1) - R(T_2 \ln p_2 - T_1 \ln p_1) - C_p(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) -$$
$$- (T_2 - T_1)\, S_0$$

liefert für $p_1 = p_2 = 1$ atm

$$\Delta F = [7 \cdot 100 - 7(373 \ln 373 - 273 \ln 273) - 100\, S_0]\ \text{cal/Mol} \approx$$
$$\approx (-4000 - 100\, S_0)\ \text{cal/Mol},$$

d. h.

$$\Delta Z = \Delta F + p(V_2 - V_1) = \left[-4000 - 100\, S_0 - \left(\frac{373}{273} - 1\right) \cdot 22{,}4 \cdot 24{,}214\right] \text{cal/Mol} =$$
$$= (-3800 - 100\, S_0)\ \text{cal/Mol}.$$

84. Gemäß der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung gilt

$$E = \frac{Q_p}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p .$$

Dabei bedeuten Q_p die auf 1 Mol und Q_p/zF die auf die Ladungseinheit bezogene Reaktionswärme (z ist die Wertigkeit und F die FARADAYsche Zahl).

Für $t = 25$ °C beträgt die elektronische Kraft des Elements

$$E = 0{,}96466\ V,$$

wobei der vom Wärmereservoire herrührende Anteil den Wert

$$T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 298 \cdot 1{,}74 \cdot 10^{-4}\ V = 4{,}585 \cdot 10^{-2}\ V$$

hat. Die Reaktionswärme je Coulomb der durch das Element fließenden Ladung ist

$$\frac{Q_p}{zF} = E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = (0{,}96466 - 4{,}585\cdot 10^{-2})\ \mathrm{J/Coul} = 0{,}1905\ \mathrm{cal/Coul}.$$

85. Wir nehmen an, daß die chemische Reaktion, die der Strom im Element hervorruft, mit einer Volumenänderung zusammenhängt. Die freie Energie und das Volumen mögen zu Anfang die Werte F_1 bzw. V_1 und nach dem Durchgang einer Ladungseinheit die Werte F_2 bzw. V_2 besitzen. Der äußere Druck p und die Temperatur seien konstant. Die Abnahme der freien Energie ist gleich der Arbeit, die für den Transport einer Ladungseinheit und die Volumenänderung erforderlich ist:

$$F_1 - F_2 = E + p(V_2 - V_1).$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial F_2}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V_2}{\partial p} - \frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T + V_2 - V_1.$$

Wegen

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$$

gilt

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Daher haben wir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = V_1 - V_2.$$

Diese Formel zeigt folgendes. Ist die chemische Reaktion im Element mit einer Volumenzunahme ($V_2 > V_1$) verbunden, so nimmt die elektromotorische Kraft bei Vergrößerung des äußeren Druckes ab, und umgekehrt. Sind an der Reaktion lediglich Flüssigkeiten oder feste Körper beteiligt, so ist die Volumenänderung unbedeutend, und die elektromotorische Kraft hängt praktisch nicht vom Druck ab. Im Falle von Gaselementen kann die Druckabhängigkeit jedoch sehr bedeutend sein.

86. Gemäß (6.8) ist die Affinität

$$W = Q_0 - \beta T^2 = 50{,}4 - 3{,}69\cdot 10^{-4}\,T^2.$$

Im Umwandlungspunkt befinden sich beide Schwefelmodifikationen im Gleichgewicht ($\mu_1 = \mu_2$ oder $Z_1 = Z_2$), so daß $W = Z_1 - Z_2 = 0$ folgt. Aus der Beziehung

$$50{,}4 - 3{,}69\cdot 10^{-4}T_0^2 = 0$$

ergibt sich die Umwandlungstemperatur zu

$$T_0 = 369{,}5\ ^\circ\mathrm{K}.$$

Der experimentelle Wert ist

$$T_0 = 368{,}4\ ^\circ\mathrm{K}.$$

Bei der Temperatur T_0 besteht keine Tendenz zur Umwandlung. Unterhalb von T_0 ist der rhombische Schwefel stabil, so daß sich der monokline Schwefel unter dem Einfluß der chemischen Affinitätskräfte spontan in rhombischen umwandeln muß.

87. Aus (6.11) ergibt sich für die Inversionstemperatur im Falle des VAN DER WAALSschen Gases die Gleichung

$$\frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2} = 0.$$

Setzt man die aus dieser Beziehung berechnete Größe V in die VAN DER WAALSsche Gleichung ein, so erhält man die Inversionstemperatur T_i als Funktion des Druckes zu

$$T_i = \frac{8}{9Rb}\left(1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{3b^2}{a}p}\right).$$

Daraus geht hervor, daß bei großen Dichten zwei Inversionstemperaturen existieren. Der Koeffizient μ ist oberhalb der höheren und unterhalb der tieferen Inversionstemperatur positiv und zwischen diesen negativ. Die Lage der Inversionspunkte hängt vom Druck ab. Mit wachsendem Druck verschiebt sich der höhere nach unten und der tiefere nach oben. Dieses Ergebnis entspricht qualitativ der Erfahrung. Die tiefere Inversionstemperatur liegt im flüssigen Zustand und wurde bei vielen Stoffen gefunden.

88. Es gilt

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Im Inversionspunkt ($\Delta T/\Delta p = 0$) ergibt sich aus (6.11)

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V,$$

so daß folgt

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

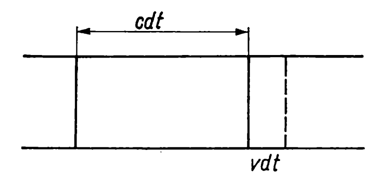


Abb. 60

89. Selbst wenn man davon absieht, daß die Lichtgeschwindigkeit im Widerspruch zur Relativitätstheorie addiert wird, enthält diese Überlegung einen Fehler. Er besteht in der Annahme, daß die Energiedifferenz $\delta Q - \delta Q_1 = uv\,dt$ in Arbeit zur Verschiebung des Körpers übergeht. Aus Abb. 60 erkennt man jedoch, daß sich die Strahlungsenergie $uv\,dt$ im Volumen $v\,dt$ befindet und nichts mit der Arbeit des Lichtdrucks zu tun hat. Die Bewegung des Körpers, die mit der Geschwindigkeit v erfolgt, kann durch äußere Kräfte hervorgerufen werden, und v kann einen beliebigen Wert besitzen, ohne daß die im Text angegebene Rechnung beeinflußt wird. Man erhält für den Strahlungsdruck das richtige Ergebnis, obwohl man willkürlich die Arbeit $p\,dx$ des Lichtdrucks gleich der Strahlungsenergie $u\,v\,dt$ setzt, die jedoch der Körper infolge seiner Bewegung überhaupt nicht in der Zeit dt aufnehmen kann.

90. Die Funktionen U, F, Z und H sind thermodynamische Potentiale, wenn sie in den folgenden unabhängigen Veränderlichen ausgedrückt werden:

$$U = U(S, V), \qquad F = F(T, V), \qquad Z = Z(T, p), \qquad H = H(S, p).$$

Für Hohlraumstrahlung gilt $U = u\,V$. Dabei ist die Energiedichte u nach dem STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetz gleich σT^4, so daß $U = \sigma T^4 V$ wird. Dieser Ausdruck für U ist jedoch kein thermodynamisches Potential. Dazu muß noch T durch S und V ausgedrückt werden. Die Beziehung

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V$$

für die Strahlungsentropie liefert

$$T = \sqrt[3]{\frac{3S}{4\sigma V}}$$

und damit

$$U = \sigma V\left(\frac{3S}{4\sigma V}\right)^{4/3}.$$

Daraus ergibt sich für die freie Energie

$$F = U - TS = \sigma T^4 V - T\cdot\frac{4}{3}\sigma T^3 V = -\frac{1}{3}\sigma T^4 V,$$

für die freie Enthalpie

$$Z = F + pV = -\frac{1}{3}\sigma T^4 V + \frac{1}{3}\sigma T^4 V = 0$$

und für die Enthalpie

$$H = U + pV = \frac{4}{3}\sigma T^4 V = TS = S\left(\frac{3p}{\sigma}\right)^{1/4}.$$

Es zeigt sich, daß die freie Enthalpie $Z(T, p)$ im Falle der Hohlraumstrahlung nicht als thermodynamisches Potential angesehen werden kann. Die Ursache dafür besteht darin, daß Strahlungsdruck p und -temperatur T wegen $p = {}^1/_3\,\sigma T^4$ keine unabhängigen Veränderlichen sind.

91. Wir nehmen an, das Gegenteil sei richtig. Die Strahlung sei also nach einer quasistatischen adiabatischen Expansion, bei der die Energiedichte von u_1 nach u_2 übergeht, keine schwarze mehr. Da schwarze Strahlung ein System darstellt, das sich im stabilen Gleichgewicht befindet (vgl. Aufgabe 100), wäre folgendes zu erwarten. Wenn wir die Strahlung der Energiedichte u_2 mit einem Körper der Temperatur T_2, mit dem sie sich im Gleichgewicht befindet, in Kontakt bringen (dabei ändert sich die gesamte Strahlungsenergie also nicht), so wird sie im Laufe der Zeit in eine schwarze Strahlung übergehen. Das System strebt demnach ohne Änderung der Gesamtenergie dem stabilen Gleichgewicht zu, was mit einem Entropiezuwachs verbunden ist. Folglich muß die schwarze Strahlung der Energiedichte u_2 eine größere Entropie als die der Energiedichte u_1 besitzen.

Wir betrachten nun den umgekehrten Prozeß der adiabatischen Kompression auf die Anfangsdichte u_1. Dabei ändert sich die Strahlungsentropie zwar nicht, aber nach unserer Voraussetzung besitzt die Strahlung eine andere spektrale Zusammensetzung als die schwarze Strahlung bei der Anfangstemperatur T_1. Gleichzeitig ist ihre Entropie größer als

die der schwarzen Strahlung derselben Energiedichte. Sie wird bei Kontakt mit einem Körper der Temperatur T_1 eine schwarze, dem stabilen Gleichgewicht entsprechende Strahlung. Dieser Übergang in das stabile Gleichgewicht müßte mit einer Entropieabnahme ohne jede Zustandsänderung in der Umgebung verbunden sein. Das widerspricht jedoch dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Schwarze Strahlung läßt sich also durch einen adiabatischen Prozeß nur in dieselbe schwarze Strahlung anderer Temperatur verwandeln.

92. Die Änderungen, die schwarze Strahlung bei einer adiabatischen Expansion erfährt, können nur durch einen bewegten Kolben in Form eines Spiegels hervorgerufen werden. Bei einer Reflexion am bewegten Spiegel ändern sich Lichtfrequenz und -intensität. Außerdem stimmen Einfalls- und Reflexionswinkel nicht mehr überein.

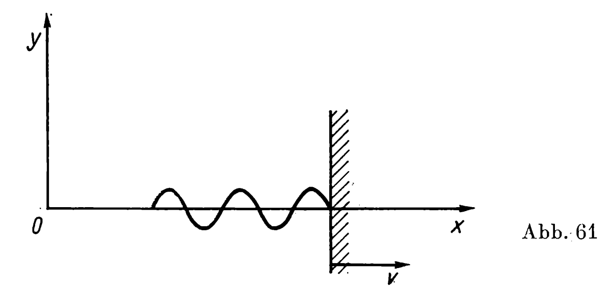


Abb. 61

Die Frequenzänderung kann unter Verwendung des DOPPLERschen Prinzips, einfacher jedoch mit Hilfe der folgenden Überlegung bestimmt werden. Das Licht breite sich in Richtung der x-Achse aus (Abb. 61).

Dann hat man für den einfallenden Strahl

$$E_y = a \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c}\right)$$

und für den reflektierten

$$E'_y = a' \cos 2\pi\nu' \left(t + \frac{x}{c}\right).$$

Auf der Spiegeloberfläche, d. h. der Fläche $x = v\,t$, gilt für alle Zeitpunkte t die Beziehung $E_y = E'_y$. Die Argumente des Kosinus in den Ausdrücken für E_y und E'_y müssen daher übereinstimmen. Daraus folgt die Gleichung

$$\nu' \left(1 + \frac{v}{c}\right) = \nu \left(1 - \frac{v}{c}\right)$$

oder, wenn man höhere Potenzen von v/c vernachlässigt,

$$\nu' = \nu \left(1 - 2\frac{v}{c}\right)$$

und

$$d\nu' = d\nu \left(1 - 2\frac{v}{c}\right).$$

Dabei ist v die Spiegelgeschwindigkeit in Strahlrichtung.

Breitet sich der Strahl unter dem Winkel α gegen die x-Achse (oder, wie in Abb. 62, längs der Spiegelnormalen) aus, so hat der Spiegel in Strahlrichtung die Geschwindigkeit $v \cos \alpha$, wobei v die Spiegelgeschwindigkeit in x-Richtung bezeichnet. Dann gilt

$$\nu' = \nu \left(1 - 2\frac{v}{c} \cos \alpha\right)$$

und

$$d\nu' = d\nu \left(1 - 2\frac{v}{c} \cos \alpha\right).$$

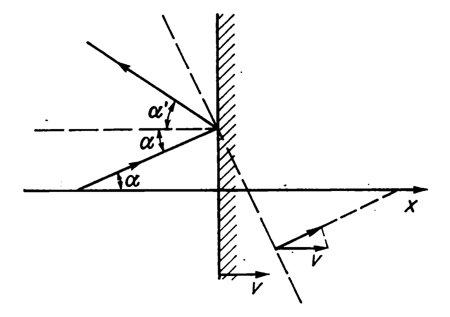


Abb. 62

Da für jeden Strahl $E = h\nu$ gilt, muß sich die Energie des herausgegriffenen Teils der Strahlung (mit Frequenzen zwischen ν und $\nu + d\nu$) um denselben Faktor ändern wie die Frequenz ν und die Intervallänge $d\nu$:

$$U' = U \left(1 - 2\frac{v}{c} \cos \alpha\right)$$

$$(U = uV = U_\nu \, d\nu = u_\nu \, V \, d\nu).$$

Man findet leicht die Beziehungen

$$\frac{\nu'}{\nu} = \frac{d\nu'}{d\nu} = \frac{U'}{U}.$$

Ist eine der angegebenen Änderungen bekannt, so können daraus die übrigen berechnet werden.

Wir bestimmen die Energieänderung monochromatischer Strahlung aus dem Frequenzintervall zwischen ν und $\nu + d\nu$ bei einer Reflexion am bewegten Kolben. Dazu berechnen wir zunächst die Arbeit, die der Lichtdruck an ihm leistet. Auf den bewegten Kolben wirke der Druck p'. Nimmt man $v \ll c$ an, so kann man näherungsweise p' gleich dem Lichtdruck p auf den unbewegten Kolben setzen.

Bei einer Änderung des Hohlraumvolumens um dV wird dann die Arbeit des betrachteten Strahlungsteils

$$p \, dV = \frac{u}{3} dV = \frac{U}{3V} dV.$$

Sie muß gleich der Energieabnahme dU sein. Es gilt also

$$-dU = \frac{U}{3V} dV.$$

Daraus folgt

$$-\frac{dU}{U}=\frac{1}{3}\frac{dV}{V} \quad \text{und} \quad \frac{U'}{U}=\frac{V^{1/3}}{V'^{1/3}}.$$

Da bei einem adiabatischen Prozeß

$$VT^3 = V'T'^3$$

ist, erhält man aus

$$\frac{\nu'}{\nu}=\frac{d\nu'}{d\nu}=\frac{U'}{U}=\frac{V^{1/3}}{V'^{1/3}}=\frac{T'}{T}$$

die Beziehungen

$$\frac{\nu}{T}=\frac{\nu'}{T'}=\text{const}$$

und

$$\frac{T'}{T}=\frac{U'}{U}=\frac{u_{\nu'}V'\,d\nu'}{u_\nu V\,d\nu}=\frac{u_{\nu'}}{u_\nu}\frac{T^3}{T'^3}\frac{T'}{T}$$

oder

$$\frac{u_\nu}{T^3}=\frac{u_{\nu'}}{T'^3}=\text{const}.$$

93. Für Hohlraumstrahlung gilt

$$U=\sigma T^4 V, \qquad p=\frac{\sigma T^4}{3}.$$

Daraus folgt für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen

$$c_V = 4\sigma T^3 = 7{,}3\cdot 10^{-22}\,T^3\ [\text{cal/grd cm}^3].$$

Da ein isobarer Prozeß im Falle der Hohlraumstrahlung gleichzeitig isotherm ist, ergibt sich

$$C_p = C_T \to \infty;$$

denn die spezifische Wärme bei konstanter Temperatur ist unendlich groß. Daraus folgt

$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}\to\infty, \qquad C_p - C_V \to \infty$$

und

$$pV^\gamma \to \infty.$$

1 Mol eines einatomigen idealen Gases besitzt die Energie

$$U=\frac{3}{2}RT,$$

die spezifische Wärme je Mol ist

$$C_V=\frac{3}{2}R$$

und die spezifische Wärme je Volumeneinheit

$$c_V = \frac{3R}{2V} = \frac{3\cdot 2}{2\cdot 22{,}4\cdot 10^3}\ \text{cal/grd cm}^3 = 1{,}3\cdot 10^{-4}\ \text{cal/grd cm}^3.$$

Daher gilt

$$\frac{(c_V)_S}{(c_V)_G} = 5{,}6\cdot 10^{-18}\ T^3.$$

Dieses Verhältnis ist bei gewöhnlichen Temperaturen ($\approx 300\ °\text{K}$) außerordentlich klein. Bei $T \approx 10^6\ °\text{K}$ werden $(c_V)_S$ und $(c_V)_G$ vergleichbar.

94. Die thermodynamische Untersuchung der Hohlraumstrahlung führt zu dem Ergebnis, daß die Summe aus den Entropien des reflektierten und des gebrochenen Strahls größer als die Entropie des einfallenden Strahls ist. Aus diesem richtigen Ergebnis wird oft der falsche Schluß gezogen, daß die Aufspaltung des Strahls in einen reflektierten und einen gebrochenen Strahl einen irreversiblen Prozeß darstellt. Dies wird dann meistens noch durch zusätzliche Überlegungen begründet.

a) Da sich die spektrale Energiedichte $u_\nu(\nu, T)$ bei konstantem ν nur durch Verringerung der Strahlungstemperatur verkleinern läßt, kann man sagen, daß das zu Anfang vorhandene Strahlenbündel der Temperatur T in zwei Strahlenbündel tieferer Temperatur (wegen ihrer geringeren Energiedichte) aufgespalten wird. Die Temperatur der Strahlung muß demnach durch die Aufspaltung abnehmen. Das ist aber ein irreversibler Prozeß, weil andernfalls der umgekehrte Prozeß ohne „Kompensation" möglich sein müßte. Gegen diese Aussage läßt sich jedoch folgendes einwenden. Man kann den Prozeß vollständig rückgängig machen, indem man den reflektierten und den gebrochenen Strahl mit Hilfe von zwei senkrecht zu den Strahlrichtungen angeordneten Spiegeln umkehrt, so daß sie sich im Einfallspunkt wieder vereinigen. Der ursprüngliche Prozeß ist damit ohne Änderungen in der Umgebung vollständig rückgängig gemacht. Nach dieser Überlegung sollten wir erwarten, daß Reflexion und Brechung reversibel sind. Der entstehende Widerspruch wurde fälschlicherweise zugunsten der Irreversibilität des Prozesses gelöst (s. Abb. 63).

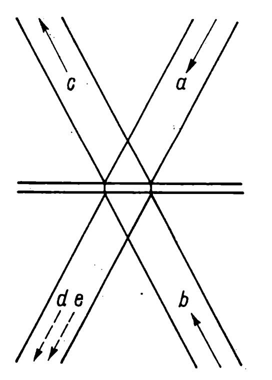


Abb. 63

b) Bei der Umkehrung der Zerlegung des Strahls (der entgegengesetzt zur Richtung von *c* auf die Oberfläche auftrifft und in zwei Strahlen zerlegt wird, die *a* bzw. *b* entgegengerichtet sind) müßten die beiden Strahlen *a* und *b* so zusammenwirken, daß sie einen einzigen Lichtstrahl *c* ergeben. In Wirklichkeit jedoch wird *a* neben *c* auch *d* und *b* neben *c* auch *e* ergeben. Das bedeutet, daß sich die Strahlen *a* und *b* nur dann zu einem Strahl *c*

vereinigen, wenn man erreichen kann, daß d und e sich gegenseitig auslöschen. Das ist theoretisch möglich, falls beide Strahlen gleiche Amplituden und genau entgegengesetzte Phasen besitzen. Um das jedoch praktisch zu erreichen, ist eine so große Genauigkeit erforderlich, daß man ohne weiteres feststellen kann, daß die Aufspaltung des Strahls irreversibel ist.

Die durchgeführten Überlegungen sind in beiden Fällen falsch. Die richtige Lösung des Problems wird im Abschn. 6.4. behandelt.

95. Aus der Beziehung

$$Z = U - TS + pV = C_V T - T(C_p \ln T - R \ln p + S_0) + RT =$$
$$= RT \ln p - C_p T(1 - \ln T) + TS_0$$

ergibt sich

$$\mu = \left(\frac{\partial Z}{\partial N}\right)_{T,p} = kT \ln p - c_p T(1 - \ln T) + Ts_0 = kT \ln p + \mu_0(T).$$

Für Hohlraumstrahlung gilt

$$Z = U - TS + pV = \sigma T^4 V - T \cdot \frac{4}{3} \sigma T^3 V + \frac{1}{3} \sigma T^4 V = 0,$$

d. h. $\mu = 0$.

96. Die Grundgleichung der Thermodynamik besitzt für den Fall eines Systems mit veränderlicher Teilchenzahl die Form

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i.$$

Mit Hilfe einer Legendreschen Transformation kann man diese Gleichung leicht in die folgende Form bringen:

$$-S\,\mathrm{d}T = \mathrm{d}(U - TS - \sum_i \mu_i N_i) + p\,\mathrm{d}V + \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i$$

oder

$$\mathrm{d}\omega = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V - \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i$$

mit

$$\omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i = U - TS - Z = -pV.$$

Wie man sieht, ist die Funktion $\omega(T, V, \mu) = -pV$ der unabhängigen Veränderlichen T, V und μ_i ein thermodynamisches Potential. Es gilt

$$S = -\left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_{V,\mu},$$

$$p = -\left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)_{T,\mu},$$

$$N_i = -\left(\frac{\partial \omega}{\partial \mu_i}\right)_{T,V}.$$

97. Sind p und T vorgegeben und für beide Phasen gleich, so gilt für die freie Enthalpie des zweiphasigen Systems

$$Z = N_1\mu_1(T, p) + N_2\mu_2(T, p)$$

mit

$$N_1 + N_2 = \text{const}.$$

Dabei sind $\mu_1(T, p)$ und $\mu_2(T, p)$ die chemischen Potentiale und N_1 und N_2 die Teilchenzahlen der beiden Phasen.

Die inneren Parameter sind N_1 und N_2. Wegen $\delta N_1 + \delta N_2 = 0$ haben wir $\delta N_1 = -\delta N_2$. Aus der Gleichgewichtsbedingung $\mathrm{d}Z = 0$ folgt

$$\delta Z = (\mu_1 - \mu_2)\,\delta N_1 = 0.$$

Diese Beziehung führt auf die Gleichung

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p),$$

d. h., im Gleichgewicht der Phasen müssen ihre chemischen Potentiale übereinstimmen.

98. Als Parameter wählen wir das Gasvolumen V. Für ein ideales Gas gilt

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{R}{V}\,\mathrm{d}V.$$

Aus

$$\delta Q = C_V\,\mathrm{d}T + p_0\,\mathrm{d}V$$

ergibt sich im Falle eines adiabatisch abgeschlossenen Systems ($\delta Q = 0$)

$$C_V\,\mathrm{d}T = -\,p_0\,\mathrm{d}V,$$

d. h.

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{RT}{V} - p_0\right)\mathrm{d}V = \frac{1}{T}\,(p - p_0)\,\mathrm{d}V,$$

wobei $p = RT/V$ der Gasdruck ist. Gleichgewicht ($\mathrm{d}S = 0$) ist also nur für $p = p_0$ möglich. Wir zeigen nun, daß die Entropie im Gleichgewicht maximal ist. Die Entropie des idealen Gases ist

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0.$$

Bei einer Volumen- und Temperaturänderung δV bzw. δT ergibt sich

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T + \delta T}{T} + R \ln \frac{V + \delta V}{V} \approx$$

$$\approx C_V \frac{\delta T}{T} + R\,\frac{\delta V}{V} - \frac{1}{2}\left[C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R\,\frac{\delta V^2}{V^2}\right] =$$

$$= \frac{1}{T}\left[\frac{RT}{V} - p_0\right]\delta V - \frac{1}{2}\left[C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R\,\frac{\delta V^2}{V^2}\right].$$

Daraus folgt

$$\delta S = \frac{1}{T}(p - p_0)\,\delta V,$$

$$\delta^2 S = -\left[C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right].$$

Man erkennt insbesondere, daß $\delta^2 S$ für beliebige δV und δT negativ ist. Folglich hat die Entropie im Gleichgewicht ein Maximum.

99. Die Grundgleichung der Thermodynamik (7.4) für irreversible Prozesse lautet in den unabhängigen Veränderlichen S und p

$$\mathrm{d}H < T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p.$$

Ein System mit $S = \text{const}$ und $p = \text{const}$ befindet sich also im Gleichgewicht, wenn seine Enthalpie minimal ist.

Ferner zeigt die Grundgleichung der Thermodynamik (7.4) in der Form

$$\mathrm{d}U < T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V,$$

daß in einem System mit $S = \text{const}$ und $V = \text{const}$ Gleichgewicht herrscht, wenn die innere Energie minimal ist.

100. Die in einem Hohlraum mit weißen Wänden eingeschlossenen Strahlungsteile, die jeweils von verschiedenen Körpern ausgesandt wurden, befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht, obwohl sie unterschiedliche Temperaturen besitzen. Dieses Gleichgewicht ist nicht stabil, da es keinem Entropiemaximum entspricht. Bringt man ein Staubkörnchen in den Hohlraum, so stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Wir wollen zeigen, daß dieser Zustand stabil ist und alle Strahlungsteile in ihm dieselbe Temperatur besitzen.

Strahlungen verschiedener Frequenzen befinden sich bei maximaler Entropie

$$s = \int_0^\infty s(\nu)\,\mathrm{d}\nu \tag{1}$$

im Gleichgewicht, falls die Energiedichte

$$u = \int_0^\infty u(\nu)\,\mathrm{d}\nu$$

konstant gehalten wird. Das bedeutet, daß die Entropievariation δs bei konstant gehaltener Energiedichte verschwinden muß:

$$\delta s = \int_0^\infty \delta s(\nu)\,\mathrm{d}\nu = \int_0^\infty \frac{\partial s(\nu)}{\partial u(\nu)}\,\delta u(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 0$$

unter der Nebenbedingung

$$\delta u = \int_0^\infty \delta u(\nu)\,\mathrm{d}\nu = 0.$$

Diese Bedingungen müssen für beliebige $\delta u(\nu)$ gelten. Daraus folgt, daß $\partial s(\nu)/\partial u(\nu)$ für alle Frequenzen gleich ist:

$$\frac{\delta s(\nu)}{\partial u(\nu)} = C.$$

C besitzt für jede schwarze Strahlung einen bestimmten, frequenzunabhängigen Wert, kann also nur eine Funktion der Temperatur sein. Im folgenden zeigen wir, daß $C = 1/T$ ist. Dazu nehmen wir an, daß wir dem Hohlraum mit dem Volumen $V = 1 = \text{const}$ eine solche Wärmemenge zuführen, daß sich die Strahlungstemperatur auf $T + \mathrm{d}T$ ändert. Die dabei entstehende Entropieänderung ist wegen $T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}u$ (bei $V = \text{const}$) gleich $(\mathrm{d}s/\mathrm{d}T)\,\mathrm{d}T = (\mathrm{d}u/\mathrm{d}T)\,\mathrm{d}T/T$. Aus (1) folgt

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T} = \int\limits_0^\infty \frac{\partial s(\nu)}{\partial u(\nu)}\,\frac{\partial u(\nu)}{\partial T}\,\mathrm{d}\nu = C\int\limits_0^\infty \frac{\partial u(\nu)}{\partial T}\,\mathrm{d}\nu,$$

d. h.

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T} = C\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}.$$

Damit ergibt sich

$$C = \frac{1}{T}.$$

Die Strahlung, die sich durch das Einbringen eines Staubkörnchens bildet, stellt also ein System dar, das sich im stabilen Gleichgewicht befindet und eine einheitliche Temperatur (die des Staubkörnchens oder der Wände) besitzt.

101. Alle Teile eines Körpers besitzen im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts dieselbe Temperatur. Wir fragen nach einer weiteren Gleichgewichtsbedingung für den Fall, daß sich das System in einem Feld befindet, in dem die potentielle Energie je Teilchen gleich φ ist. Dabei gehen wir davon aus, daß die freie Enthalpie im Gleichgewichtszustand minimal sein muß.

Bei Anwesenheit eines Feldes sind die physikalischen Bedingungen in verschiedenen Teilen des Systems unterschiedlich. Die Energieänderung wird für einen kleinen Teil des Systems nicht wie im feldfreien Fall durch

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N,$$

sondern durch

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N + \varphi\,\mathrm{d}N$$

bestimmt, wobei der letzte Term die Änderung der potentiellen Energie beschreibt, die die Teilchen aus dem betrachteten Teil des Systems erfahren. Daraus folgt

$$\mathrm{d}Z = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + (\mu + \varphi)\,\mathrm{d}N,$$

$$\mu + \varphi = \left(\frac{\partial Z}{\partial N}\right)_{T,p}.$$

Die freie Enthalpie des ganzen Körpers ist

$$Z = \int (\mu + \varphi)\,\mathrm{d}N.$$

Hinsichtlich der Teilchenverteilung liegt Gleichgewicht vor, wenn die Bedingung

$$\delta Z = \int (\mu + \varphi)\, \delta(\mathrm{d}N) = 0$$

erfüllt ist, die bei konstanter Gesamtteilchenzahl durch

$$\int \delta(\mathrm{d}N) = 0$$

zu ergänzen ist. Damit sich der Körper bei Anwesenheit eines Feldes im Gleichgewicht befindet, muß also die Bedingung

$$\mu + \varphi = \text{const}$$

erfüllt sein, d. h., die elektrochemischen Potentiale der verschiedenen Teile des Systems müssen übereinstimmen.

Im Falle des Schwerefeldes ist φ eine Funktion der Massenmittelpunktkoordinaten x, y, z der Moleküle, so daß die Gleichgewichtsbedingung die Form

$$\mu(T, p) + \varphi(x, y, z) = \text{const} \tag{1}$$

erhält. Daraus folgt, daß in verschiedenen Teilen des Systems im Gleichgewicht unterschiedliche Drücke herrschen (im feldfreien Fall besitzt p überall denselben Wert). Durch Differentiation von (1) folgt

$$\mathrm{d}\mu + \mathrm{d}\varphi = 0.$$

Für das homogene Schwerefeld gilt $\varphi = m g z$ und

$$v\, \mathrm{d}p + m g\, \mathrm{d}z = 0,$$

so daß

$$\mathrm{d}p = -\varrho g\, \mathrm{d}z$$

wird. Dabei bezeichnet $m/v = \varrho$ die Dichte des Mediums. Man erhält also auf diese Weise die übliche Beziehung für die Druckänderung eines Gases oder einer Flüssigkeit mit der Höhe.

102. Für das Gesamtsystem gelten die Gleichgewichtsbedingungen (7.27) nur im homogenen Fall, in dem überall gleicher Druck herrscht und die spezifische Wärme des Gesamtsystems gleich der Summe aus den spezifischen Wärmen seiner Teile ist. Liegt ein inhomogenes System vor, so sind die Stabilitätsbedingungen (7.27) nur lokal, aber nicht für das Gesamtsystem richtig. Zum Beispiel ist der Druck bei Anwesenheit eines Feldes eine Funktion des Ortes und die Energie, also auch die spezifische Wärme, nicht additiv. Die Tatsache, daß C_V für einen kleinen Teil eines Sterns positiv ist, berechtigt also nicht zu der Schlußfolgerung, daß das auch für den ganzen Stern zutrifft.

103. Als innere Parameter wählen wir die Entropie und das Volumen des Systems. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung $\Delta Z > 0$ für ein System, das sich unter konstantem Druck in einem Thermostaten befindet, ergibt für die virtuellen Änderungen von S und V die Beziehung

$$\Delta Z = \Delta U - T_0\, \delta S + p_0\, \delta V > 0. \tag{1}$$

Dabei sind U, S, V Parameter des Systems und T_0, p_0 die konstanten Werte von Temperatur und Druck.

Für den Zuwachs ΔU bei virtuellen Änderungen von S und V erhält man den Ausdruck

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\delta V^2\right) =$$

$$= T\,\delta S - p\,\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\delta V^2\right),$$

wobei die Terme von höherer als zweiter Ordnung in δS und δV vernachlässigt und die Beziehungen $(\partial U/\partial S)_V = T$ und $(\partial U/\partial V)_S = -p$ benutzt wurden.

Die Bedingung (7.16) erhält damit die Form

$$\Delta Z = (T - T_0)\,\delta S + (p_0 - p)\,\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2\right) > 0.$$

Daraus folgt

$$\delta Z = (T - T_0)\,\delta S + (p_0 - p)\,\delta V$$

und

$$\delta^2 Z = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2.$$

Wegen $T = T_0$ und $p = p_0$ folgt für das Gleichgewicht $\delta Z = 0$.

Die Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichts lautet $\delta^2 Z > 0$ oder

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2 > 0. \tag{2}$$

Die linke Seite dieser Ungleichung stellt eine quadratische Form in den virtuellen Änderungen δS und δV dar. Der Ausdruck $a x^2 + 2\,b\,xy + c\,y^2$ ist aber in Abhängigkeit von x und y stets positiv, falls $a > 0$ und $ac - b^2 > 0$ gilt. Die Bedingung für die Stabilität des Gleichgewichts in einem homogenen System kann daher immer in der Form

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \tag{3}$$

und

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0 \tag{4}$$

geschrieben werden. Aus (3) folgt

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad \text{d. h.} \quad C_V > 0, \tag{5}$$

da T als positiv vorausgesetzt wurde.

Die Ungleichung (4) läßt sich durch eine Bedingung für eine Funktionaldeterminante ausdrücken:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial}{\partial S}\left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right) & \dfrac{\partial}{\partial V}\left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right) \\ \dfrac{\partial}{\partial S}\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right) & \dfrac{\partial}{\partial V}\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{\partial\left(\dfrac{\partial U}{\partial S}, \dfrac{\partial U}{\partial V}\right)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} > 0$$

oder

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} < 0.$$

Mit Rücksicht auf die Eigenschaften von Funktionaldeterminanten folgt aus dieser Ungleichung

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Da nach (5) $C_V > 0$ ist, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{6}$$

Die Bedingungen für die Stabilität des Gleichgewichts in einem homogenen System werden also durch die Beziehungen

$$C_V > 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon_T = -V_0 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \tag{7}$$

ausgedrückt. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und der isotherme Elastizitätsmodul müssen im Gleichgewicht positiv sein. Da nach (3.54) $C_p - C_V > 0$ ist, folgt auch $C_p > 0$.

Wie man leicht sieht, ergibt sich aus der Stabilitätsbedingung $T/C_V > 0$, daß $C_V \to 0$ für $T \to 0$. Die Entwicklung von C_V an der Stelle $T = 0$ hat die Form

$$C_V = aT + bT^2 + cT^3 + \dots . \tag{1}$$

Nach der Stabilitätsbedingung (d. h. nach dem ersten und zweiten Hauptsatz) ist eine lineare Temperaturabhängigkeit von C_V $(a \neq 0, b = c = \dots = 0)$ oder zumindest ein linearer Term in (1) durchaus möglich $(a \neq 0,\ b \neq 0,\ c \neq 0, \dots)$. Auf Grund des dritten Hauptsatzes jedoch muß a verschwinden, während die übrigen Koeffizienten unbestimmt bleiben. Die Möglichkeit einer linearen Temperaturabhängigkeit von C_V wie überhaupt die Anwesenheit eines linearen Terms in (1) wird durch den dritten Hauptsatz ausgeschlossen. Demnach gilt $T/C_V \to \infty$ für $T \to 0$, d. h. bei tiefen Temperaturen strebt das System einem stabilen Grenzzustand zu. Geht man umgekehrt von der Stabilitätsbedingung $T/C_V > 0$ aus und nimmt an, daß für $T \to 0$ ein stabiler Grenzzustand existiert [19], so findet man, daß der Koeffizient a in der Entwicklung (1) für C_V verschwinden muß. Es wäre allerdings falsch, wollte man aus dieser Überlegung schließen, daß der dritte Hauptsatz aus den beiden ersten abgeleitet werden kann, weil die Beziehung $a = 0$ dem dritten Hauptsatz nicht äquivalent ist (s. Abschn. 4.2.).

104. Ein isotropes Magnetikum im veränderlichen Magnetfeld leistet je Volumeneinheit die Arbeit

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathfrak{H}, \mathrm{d}\mathfrak{B}) = -\frac{1}{4\pi} H\,\mathrm{d}B .$$

Die Formel (B) folgt aus (A) durch die Substitution $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{M}$:

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathfrak{H}, \mathrm{d}\mathfrak{B}) = -\frac{1}{4\pi}(\mathfrak{H}, \mathrm{d}\mathfrak{H} + 4\pi\,\mathrm{d}\mathfrak{M}) = -\mathrm{d}\left(\frac{\mathfrak{H}^2}{8\pi}\right) - (\mathfrak{H}, \mathrm{d}\mathfrak{M}).$$

Da $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{M}$ im Falle eines Para- oder Ferromagnetikums parallel sind, ergibt sich

$$(\mathfrak{H}, \mathrm{d}\mathfrak{M}) = H\,\mathrm{d}M, \qquad \delta W = -\mathrm{d}\left(\frac{H^2}{8\pi}\right) - H\,\mathrm{d}M$$

und

$$\mathrm{d}U' = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + H\,\mathrm{d}M.$$

Für ein Diamagnetikum sind $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{M}$ antiparallel, so daß

$$\delta W = -\mathrm{d}\left(\frac{H^2}{8\pi}\right) + H\,\mathrm{d}M$$

und

$$\mathrm{d}U' = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V - H\,\mathrm{d}M$$

wird.

Daher lautet die Stabilitätsbedingung für ein Diamagnetikum

$$\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_{S,V} = \frac{1}{\varkappa} < 0,$$

und es folgt in Übereinstimmung mit dem Experiment $\varkappa < 0$. Damit ist die gestellte Frage beantwortet.

105. Das LE CHATELIER-BRAUNsche Prinzip besagt, daß Gleichgewichtssysteme die Eigenschaft besitzen, einem äußeren Zwang durch geeignete Zustandsänderung auszuweichen. Wir beweisen es für Prozesse, die ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung und der Masse des Systems vor sich gehen. (Das LE CHATELIER-BRAUNsche Prinzip gilt auch für Zustandsänderungen, die nicht dieser Einschränkung unterliegen, muß dann jedoch anders bewiesen werden.)

Der Zustand des betrachteten Systems werde durch die Variablen x_1 und x_2 beschrieben; X_1 und X_2 seien verallgemeinerte Kräfte. Das Differential einer Zustandsfunktion Y besitze die Form

$$\mathrm{d}Y = X_1\,\mathrm{d}x_1 + X_2\,\mathrm{d}x_2.$$

Dann gilt

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} \tag{1}$$

und

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2}, \tag{2}$$

da

$$\mathrm{d}(Y - X_1 x_1 - X_2 x_2) = -x_1\,\mathrm{d}X_1 - x_2\,\mathrm{d}X_2$$

ist.

Wir suchen nun einen Zusammenhang zwischen der Ableitung $(\partial x_1/\partial X_1)_{x_2}$ und den Ableitungen $(\partial x_1/\partial X_1)_{X_2}$, $(\partial x_1/\partial X_2)_{X_1}$ und $(\partial x_2/\partial X_2)_{X_1}$. Auf Grund der Eigenschaften von Funktionaldeterminanten gilt

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)}\,\frac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(X_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)}\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_1}.$$

Aus (2) folgt

$$\frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \\ \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} =$$

$$= \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1}^2$$

und

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1}^2 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_1}. \tag{3}$$

Die Stabilitätsbedingung (7.27′)

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} > 0 \tag{4}$$

sowie die Beziehung (3) führen schließlich auf

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}. \tag{5}$$

Diese Ungleichung drückt das LE CHATELIER-BRAUNsche Prinzip aus. Der Parameter x des betrachteten Systems werde durch die Umgebung bei quasistatischen Prozessen konstant gehalten. Ändert man nun mit Hilfe des äußeren Zwanges X_1 (nichtstatisch) die Variable x_1, so ändern sich auch x_2 und X_2. Die Größe $\partial x_1/\partial X_1$ ist ein Maß für den äußeren Zwang. Bei einer plötzlichen Änderung von X_1 kann man annehmen, daß der einsetzende Prozeß zunächst mit konstantem X_2 abläuft. Die Wirkung des äußeren Zwanges wird also zunächst durch die Ableitung $(\partial x_1/\partial X_1)_{X_2}$ charakterisiert. Nach Einstellung des Gleichgewichts im System besitzt der Parameter wieder den durch die Umgebung festgelegten Anfangswert, so daß die Wirkung des äußeren Zwanges bei den folgenden Zustandsänderungen durch die Größe $(\partial x_1/\partial X_1)_{x_2}$ bestimmt wird. Das LE CHATELIER-BRAUNsche Prinzip behauptet, daß die Änderung des Parameters x_1 durch den äußeren Zwang im neuen Gleichgewichtszustand, in den das System übergegangen ist, kleiner als zu Beginn ist:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}.$$

Im folgenden betrachten wir eine Reihe von Beispielen, bei denen dieses Prinzip zur Anwendung gelangt.

1. Gegeben sei ein System, das sich mit einem Thermostaten im Gleichgewicht befindet. Unter dem Einfluß einer Druckänderung wird sich neben dem Volumen im allgemeinen auch die Temperatur des Systems ändern. Als Maß für den ausgeübten Zwang kann die Größe $(\partial V/\partial p)$ genommen werden. Erfolgt die Druckänderung plötzlich, so verläuft der anschließende Prozeß zunächst praktisch adiabatisch, und die Stärke des äußeren Zwanges wird durch die Ableitung $(\partial V/\partial p)_S$ bestimmt. Hat sich im System erneut Gleichgewicht eingestellt, so wird die Temperatur bei allen weiteren Zustandsänderungen vom Thermostaten konstant gehalten. Das Maß für den äußeren Zwang ist dann die Ableitung $(\partial V/\partial p)_T$. Nach dem LE CHATELIER-BRAUNschen Prinzip muß die Wirkung des äußeren Zwanges nach der Einstellung des Gleichgewichts geringer sein:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S.$$

Diese Ungleichung kann man auch unmittelbar aus der Stabilitätsbedingung $C_p > 0$ erhalten. Wegen

$$-\mathrm{d}F = p\,\mathrm{d}V + S\,\mathrm{d}T$$

gilt im betrachteten Fall

$$X_1 = p, \qquad x_1 = V, \qquad X_2 = S, \qquad x_2 = T.$$

Aus $C_p > 0$ folgt dann

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0$$

und gemäß (5)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S.$$

2. Wird der Druck auf einen Körper vergrößert, so nimmt sein Volumen ab. Im allgemeinen erfolgt aber gleichzeitig auch eine Temperaturänderung, die so gerichtet ist, daß sie eine Volumenzunahme hervorruft. Körper, die sich bei Erwärmung zusammenziehen (z. B. Wasser bei $t < 4$ °C), kühlen sich bei einer Kompression ab.

3. Führt man einem Eis-Wasser-Gemisch Wärme zu, so beginnt das Eis zu schmelzen. Dadurch wird die Temperaturerhöhung, die ohne das Schmelzen auftreten würde, kompensiert.

4. Zwei Stoffe sollen sich im Zustand des chemischen Gleichgewichts befinden. Bei Wärmezufuhr findet zwischen ihnen diejenige Reaktion statt, die das System abkühlt. Durch Temperaturerhöhung kann man also Stoffe, die durch eine exotherme Reaktion entstanden sind, trennen und umgekehrt durch Temperaturerniedrigung endotherme Verbindungen herstellen.

5. Salze, die sich in einer gesättigten Lösung befinden, lösen sich bei Temperaturerhöhung, falls die Auflösung mit einer Abkühlung verbunden ist; andernfalls werden sie als Kristalle ausgeschieden.

6. Bewegt man einen Leiter im Magnetfeld, so wird ein Strom induziert, der auf die Bewegung hemmend wirkt. Ein stromdurchflossener Leiter stößt einen sich ihm nähernden Magneten ab. In diesem Sinne ist die LENZsche Regel ein Spezialfall des LE CHATELIER-BRAUNschen Prinzips.

7. Ein durch die Verbindungsstelle zwischen zwei Metallen fließender Strom ändert ihre Temperaturen so ab, daß er durch den entstehenden thermoelektrischen Strom abgeschwächt wird (PELTIER-Effekt).

Die angegebenen Beispiele zeigen, daß das LE CHATELIER-BRAUNsche Prinzip mit der Stabilität von Zuständen zusammenhängt. Nimmt man an, daß ein Primärprozeß ihn verstärkende Sekundärerscheinungen hervorrufen kann, so müßte der Gleichgewichtszustand eines Systems tatsächlich völlig zerstört werden. Wäre diese Annahme richtig, so müßte sich ein Leiter im Magnetfeld, der durch einen kleinen Stoß in Bewegung gesetzt wird, selbst beschleunigen. Ein Magnet, der leicht von einer Spule weggestoßen wird, müßte sich mit wachsender Geschwindigkeit von ihr entfernen usw.

Das LE CHATELIER-BRAUNsche Prinzip gilt nicht für beliebige Systeme und nicht für jeden denkbaren äußeren Zwang. Es setzt voraus, daß der Anfangszustand ein gewisses Maß an Stabilität besitzt. Außerdem darf der äußere Zwang das System nicht in einen stabileren Zustand überführen (wie z. B. bei Explosionen oder Reaktionen, die durch Erwärmung ausgelöst werden).

106. Bei isobar-isothermen Prozessen ist die Arbeit der chemischen Kräfte gleich der Abnahme der freien Enthalpie. Diese wird durch die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung

$$W_p = Q_p + T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p$$

bestimmt, wobei Q_p die Wärmetönung der Reaktion bedeutet. Aus der bekannten Beziehung

$$dZ = -S\,dT - V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i$$

folgt für isobar-isotherme Prozesse

$$dZ = \sum_i \mu_i\,dN_i = dn \sum_i \mu_i \nu_i,$$

wobei dn die Zahl der „elementaren" chemischen Reaktionen ist, die gemäß der Reaktionsgleichung stattfinden. Für die Arbeit der chemischen Kräfte gilt demnach

$$W = -\Delta Z = -\Delta n \sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta n \sum_i \nu_i [kT \ln c_i + kT \ln p + \mu_{0i}(T)].$$

Aus (7.29) folgt

$$kT \ln K_c(p, T) = -kT \sum \nu_i \ln p - \sum \nu_i \mu_{0i}(T).$$

Damit ergibt sich

$$W = \Delta n\, kT(\ln K_c - \sum_i \nu_i \ln c_i).$$

Setzt man nun die aus dieser Gleichung berechnete Ableitung $(\partial W/\partial T)_p$ in (6.2) ein, so erhält man

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_p}{RT^2}.$$

Die Temperaturabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten K_c, die den Zustand des chemischen Gleichgewichts charakterisiert, wird also durch die Wärmetönung Q_p der Reaktion bestimmt.

107. Differenziert man den in der Aufgabe 106 berechneten Ausdruck

$$\Delta Z = -W = \Delta n\, kT(\sum_i \nu_i \ln c_i - \ln K_c)$$

bei festgehaltenem T nach p, so erhält man

$$\left(\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial p}\right)_T = -\Delta n\, kT \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T.$$

Unter Berücksichtigung von $V = (\partial Z/\partial p)_T$ folgt

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}.$$

Dabei ist ΔV die Volumenänderung, die das Gemisch der reagierenden Stoffe bei der Reaktion erfährt (es wird $\Delta n\, k = R$ angenommen). Maßgeblich für den Einfluß des Druckes auf die Massenwirkungskonstante K_c ist also die Volumänderung des Systems, die mit der chemischen Reaktion verbunden ist.

108. Die Reaktion der Bildung von gasförmigem Wasserstoff verläuft ohne Änderung der Molzahl. Daher wird

$$K_c = K_p = \frac{c_{H_2O}\, c_{CO}}{c_{CO_2}\, c_{H_2}} = \frac{9{,}46 \cdot 9{,}46}{0{,}7 \cdot 80{,}38} = 1{,}591.$$

109. Es gilt

$$\nu_{H_2} = 1, \qquad \nu_{J_2} = 1, \qquad \nu_{HJ} = 2, \qquad \frac{c_{H_2} c_{J_2}}{c_{HJ}^2} = K_c = K_p.$$

Wenn x von insgesamt $a = 8{,}1$ Mol H_2 mit x von insgesamt $b = 2{,}94$ Mol J_2 reagieren, wobei $2x$ Mol HJ entstehen, so gilt im Gleichgewicht

$$c_{H_2} = \frac{a-x}{a+b} = \frac{8{,}1-x}{11{,}04}, \qquad c_{J_2} = \frac{b-x}{a+b} = \frac{2{,}94-x}{11{,}04},$$

$$c_{HJ} = \frac{2x}{a+b} = \frac{2x}{11{,}04},$$

also

$$\frac{(8{,}1-x)(2{,}94-x)}{4x^2} = 0{,}01984.$$

Daraus ergibt sich $x = 2{,}82$. Die Molzahl von HJ im Gleichgewicht beträgt $n_{HJ} = 5{,}64$.

110. Wir haben ein zweiphasiges System zu betrachten, das aus verschiedenen Stoffen besteht (z. B. Wasser und Kerosin). Es besitzt die Entropie

$$S = N_1 s_1 + N_2 s_2.$$

Die inneren Parameter des Systems sind N_1, N_2, v_1, v_2, u_1 und u_2. Sie genügen den Bedingungen

$$N_1 = \text{const}, \qquad N_2 = \text{const},$$

$$N_1 u_1 + N_2 u_2 = U = \text{const},$$

$$N_1 v_1 + N_2 v_2 = V = \text{const}.$$

Von den sechs Parametern sind also nur zwei, z. B. v_1 und u_1, frei wählbar.

Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ergibt sich aus der Gleichung

$$\delta S = 0$$

und den Nebenbedingungen

$$\delta N_1 = \delta N_2 = 0, \qquad N_1 \delta u_1 + N_2 \delta u_2 = 0, \qquad N_1 \delta v_1 + N_2 \delta v_2 = 0.$$

Mit

$$N_1 \delta s_1 + N_2 \delta s_2 = 0$$

oder

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + N_2 \frac{\delta u_2 + p_2 \delta v_2}{T_2} = 0,$$

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} - N_2 \frac{\delta u_1 + p_2 \delta v_1}{T_2} = 0$$

folgt

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta u_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) \delta v_1 = 0$$

und

$$T_1 = T_2, \qquad p_1 = p_2.$$

Für die chemischen Potentiale ergeben sich keine Bedingungen, da im Falle von Phasen aus verschiedenen Stoffen ohnehin keine Phasenumwandlung möglich ist.

111. Die Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade ist

$$f = k + 2 - n.$$

a) Es gibt eine gasförmige Phase (Dampf), eine flüssige (Lösung) und zwei feste ($n = 4$); die Zahl der Komponenten ist gleich der Zahl der chemisch unabhängigen Bestandteile H_2O, NaCl und KCl ($k = 3$). Folglich ist $f = 1$.

Temperatur, Druck oder Konzentration eines der Salze in der Lösung lassen sich ändern, ohne daß davon die Zahl der Phasen im System betroffen wird.

b) Es ist $k = 3$, $n = 5$ (Lösung, drei Kristalle, Wasserdampf), d. h. $f = k + 2 - n = 0$.

112. Die GIBBSsche Phasenregel ändert sich nicht. Wenn in allen Phasen insgesamt m Komponenten fehlen, so ist zwar die Zahl der unabhängigen Veränderlichen um m kleiner, gleichzeitig nimmt aber auch die Zahl der Gleichungen für die chemischen Potentiale um m ab.

113. Wir betrachten ein zweiphasiges System, das aus zwei Flüssigkeiten und ihren Dämpfen besteht (z. B. Wasser und Alkohol im flüssigen und gasförmigen Zustand). Die flüssige Phase bezeichnen wir der Kürze halber als erste und die gasförmige als zweite.

Mit Hilfe der DUHEM-GIBBSschen Gleichung

$$(S''N_2' - S'N_2'')\,\mathrm{d}T - (V''N_2' - V'N_2'')\,\mathrm{d}p + (N_1''N_2' - N_1'N_2'')\,\mathrm{d}\mu_1 = 0$$

können wir eine Reihe von Eigenschaften zweikomponentiger Systeme bestimmen.

a) Wir suchen die Abhängigkeit des Druckes von der Konzentration der Teilchen einer bestimmten (z. B. der ersten) Komponente bei konstanter Temperatur (an Stelle der Konzentration benutzen wir das chemische Potential, das ihrem Logarithmus proportional ist). Aus (7.49) folgt

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\mu_1}\right)_T = \frac{N_1''N_2' - N_1'N_2''}{V''N_2' - V'N_2''} = \frac{\dfrac{N_1''}{N_2''} - \dfrac{N_1'}{N_2'}}{\dfrac{V''}{N_2''} - \dfrac{V'}{N_2'}}. \qquad (1)$$

Der Nenner in (1) ist größer als Null. Es gilt nämlich

$$V'' = v_1''N_1'' + v_2''N_2''$$

(V'' bezeichnet das Volumen der zweiten Phase, v_1'' und v_2'' das Volumen der ersten bzw. zweiten Komponente in der zweiten Phase je Teilchen). Damit ergibt sich

$$\frac{V''}{N_2''} = v_1''\frac{N_1''}{N_2''} + v_2''.$$

Analog erhält man

$$V' = v_1'N_1' + v_2'N_2'$$

und

$$\frac{V'}{N_2'} = v_1'\frac{N_1'}{N_2'} + v_2'.$$

Auf Grund der Beziehungen

$$v_1'' \gg v_1', \qquad v_2'' \gg v_2',$$

die für Temperaturen gelten, die weit von der kritischen entfernt sind, erhält man die Relation

$$\frac{V''}{N_2''} - \frac{V'}{N_2'} = v_1'' \frac{N_1''}{N_2''} - v_1' \frac{N_1'}{N_2'} + v_2'' - v_2' > 0.$$

Im Falle $N_1''/N_2'' > N_1'/N_2'$ (in dem also die gasförmige Phase im Vergleich zur flüssigen mehr Moleküle aus der ersten Komponente als aus der zweiten enthält) ergibt sich $(dp/d\mu_1)_T > 0$.

Wir stellen also fest, daß der Dampfdruck eines binären Gemisches anwächst $[(dp/d\mu_1)_T > 0]$, wenn die Konzentration der flüchtigeren (ersten) Komponente erhöht wird, oder daß diejenige Komponente des binären Gemisches, deren Zusatz seinen Dampfdruck erhöht, die flüchtigere ist (*erste* KONOWALOW*sche Regel*). Auf Grund dieser Regel führt eine Zunahme der Konzentration einer Komponente in der flüssigen Phase auch zur Erhöhung ihrer Konzentration in der gasförmigen Phase; denn aus $N_1''/N_2'' > N_1'/N_2'$ folgt, daß bei einer Zunahme von N_1' auch N_1'' größer werden muß, wenn die Ungleichung erhalten bleiben soll. Folglich müssen die beiden Kurven des Phasengleichgewichts in Abhängigkeit von der Konzentration entweder ansteigen oder abfallen. Diese Schlußfolgerung wird durch das Experiment bestätigt.

Man kann die Eigenschaften binärer Systeme mit Hilfe von Zustandsdiagrammen darstellen, wobei auf der Abszissenachse die Konzentration und auf der Ordinatenachse der Druck oder die Temperatur abgetragen werden. Punkte auf der p- bzw. T-Achse entsprechen dem reinen Stoff der zweiten Komponente ($c_2 = 1$, $c_1 = 0$) und der Punkt A dem reinen Stoff der ersten ($c_1 = 0$; $c_1 + c_2 = 1$).

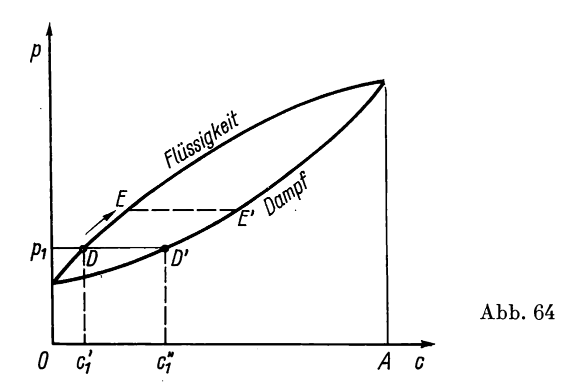


Abb. 64

Die Abhängigkeit des Druckes von c_1 wird meist durch ein „zigarrenförmiges" Kurvengebilde dargestellt (Abb. 64). Flüssigkeit und Dampf haben beim gleichen Druck p_1 verschiedene Zusammensetzungen (c_1' und c_1''). In Übereinstimmung mit der ersten KONOWALOWschen Regel zieht eine Konzentrationserhöhung in der flüssigen Phase (Übergang von D nach E) ein Anwachsen der Konzentration in der Dampfphase nach sich (Übergang von D' nach E').

b) Wird der Druck konstant gehalten, so ist die Temperatur im Gleichgewicht zwischen zweikomponentigen Phasen völlig durch die Zusammensetzung einer der Phasen bestimmt.

Die Gl. (7.49) gestattet, die Abhängigkeit der Siedetemperatur des Gemisches von der Konzentration bei konstantem Druck zu erhalten. Es gilt

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\mu_1}\right)_p = \frac{N_1' N_2'' - N_1'' N_2'}{S'' N_2' - S' N_2''} = -\frac{\dfrac{N_1''}{N_2''} - \dfrac{N_1'}{N_2'}}{\dfrac{S''}{N_2''} - \dfrac{S'}{N_2'}}. \tag{2}$$

Der Nenner auf der rechten Seite dieser Gleichung ist wie im Falle der Beziehung (1) größer als Null, so daß für $N_1''/N_2'' > N_1'/N_2'$ die Ungleichung

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\mu_1}\right)_p < 0$$

gilt. Ein Zusatz der flüchtigeren Komponente — d. h. der Komponente, die mehr im dampfförmigen als im flüssigen Zustand vorliegt, in unserem Fall also die erste — verkleinert

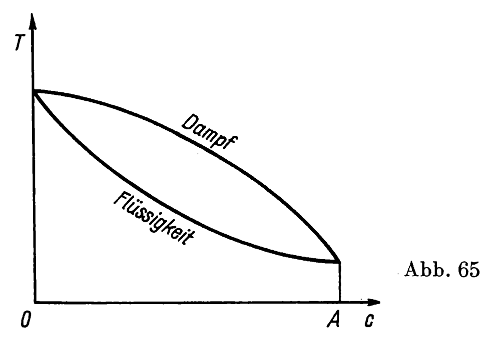


Abb. 65

demnach die Siedetemperatur. Abb. 65 zeigt die Abhängigkeit der Siedetemperatur eines binären Systems von der Konzentration bei konstantem Druck.

c) Aus der Grundgleichung der Thermodynamik für zweikomponentige Systeme ergibt sich folgendes. Besitzt ein binäres Gemisch die Eigenschaft, daß sein Dampfdruck oder seine Siedetemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration ein Maximum oder Minimum

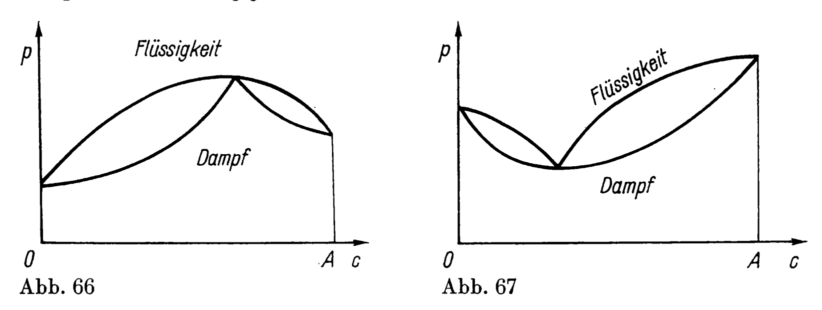


Abb. 66 Abb. 67

durchläuft (Abb. 66 und 67), so haben Flüssigkeit und Dampf im Extremum dieselbe Zusammensetzung (*zweite* Konowalow*sche Regel*). Tatsächlich folgt aus (1) unter der Bedingung

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\mu_1}\right)_T = 0$$

die Gleichung

$$\frac{N_1''}{N_2''} = \frac{N_1'}{N_2'},$$

d. h., die Zusammensetzungen der beiden Phasen stimmen miteinander überein.

Die Konowalowschen Regeln sind für die technische Trennung eines Gemisches (z. B. durch Destillation) sehr wichtig.

In den Extrempunkten ist es nicht möglich, etwa durch Destillation eine Komponente des Gemisches abzutrennen, da die Komponenten in der flüssigen und gasförmigen Phase in gleichen Zusammensetzungen vorliegen. Die Chemiker waren früher der Meinung, daß ein zweikomponentiges System in den Extrempunkten kein Gemisch, sondern eine chemische Verbindung darstellt. Dies trifft jedoch nicht zu, da die Zusammensetzung eines solchen Gemisches temperaturabhängig ist. Außerhalb der Extrempunkte, d. h. an den höher- oder tiefergelegenen Stellen der Kurve, besitzen die Phasen nicht dieselbe Zusammensetzung, so daß man eine Komponente des Gemisches durch Destillation abtrennen kann. Da die Komponenten beim Sieden außerhalb der Extrempunkte nicht in gleichen Mengen in die Dampfphase übergehen, sondern die leichter flüchtige in größerer Menge, wird die Konzentration der schwerer flüchtigen Komponente in der Flüssigkeit zunehmen.

114. Die Oberflächenspannung, die die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts ändert, hat zur Folge, daß der Druck des gesättigten Dampfes bei vorgegebener Temperatur über Tropfen verschiedener Abmessungen verschieden groß ist.

Wir untersuchen diese Abhängigkeit des Dampfdruckes nun im einzelnen. Ein Flüssigkeitstropfen (erste Phase) vom Radius r befinde sich mit dem umgebenden Dampf (zweite Phase) im Gleichgewicht. Es gilt

$$\mu_1(p_1, T) = \mu_2(p_2, T). \tag{1}$$

Für eine ebene Oberfläche folgt daraus

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \tag{2}$$

Auf Grund der kleinen Kompressibilität einer Flüssigkeit haben wir

$$\mu_1(p_1, T) - \mu_1(p, T) = \frac{\partial \mu_1}{\partial p}(p_1 - p) = v_1 \frac{2\sigma}{r}. \tag{3}$$

Betrachtet man den Dampf als ideales Gas und setzt sein chemisches Potential als bekannt voraus, so ergibt sich

$$\mu_2(p_2, T) - \mu_2(p, T) = kT \ln \frac{p_2}{p}. \tag{4}$$

Da die linken Seiten der Gln. (3) und (4) übereinstimmen, müssen auch die rechten gleich sein, und man erhält

$$p_2 = p\, e^{2 v_1 \sigma / r k T}. \tag{5}$$

Diese Formel zeigt insbesondere, daß der Dampfdruck kleiner Tröpfchen denjenigen großer Tropfen übersteigt.

115. Erhalten die Tropfen eine elektrische Ladung, so beginnen sie zu wachsen, selbst wenn sie sehr klein sind. Das geschieht nicht nur in gesättigtem, sondern auch in ungesättigtem Dampf. Ein Tropfen vom Radius r nehme ein Ion mit der Ladung e und dem Radius a auf. Im Gleichgewicht befindet sich das Ion im Zentrum des Tropfens. Beginnt er zu wachsen, so nimmt die freie Energie seines elektrischen Feldes ab.

Die Bildung eines Tropfens um das Ion herum ist gemäß (8.16) mit einer Änderung der freien Energie

$$\Delta F = \frac{4\pi r^3}{3v_2}(\mu_2 - \mu_1) + 4\pi\sigma r^2 + \Delta F_e \tag{1}$$

verbunden. Dabei ist ΔF_e die Änderung der freien Energie des elektrischen Feldes bei der Bildung eines geladenen Tropfens (μ_2 bezeichnet das chemische Potential des Tropfens). Sie ist gleich der Differenz zwischen der Energie des Feldes, das von dem im Zentrum des Tropfens eingeschlossenen Ion erzeugt wird, und der Feldenergie des freien Ions:

$$\Delta F_e = \frac{\varepsilon}{8\pi}\int_0^r E_1^2\,\mathrm{d}V + \frac{1}{8\pi}\int_r^\infty E^2\,\mathrm{d}V - \frac{1}{8\pi}\int_a^\infty E^2\,\mathrm{d}V = \frac{\varepsilon}{8\pi}\int_a^r E_1^2\,\mathrm{d}V - \frac{1}{8\pi}\int_a^r E^2\,\mathrm{d}V =$$

$$= \frac{e^2}{2}\int_a^r \frac{\mathrm{d}r}{\varepsilon r^2} - \frac{e^2}{2}\int_a^r \frac{\mathrm{d}r}{r^2} = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2a}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right);$$

dabei bedeuten E_1 die Feldstärke im Tropfen, E die Feldstärke außerhalb des Tropfens und ε die Dielektrizitätskonstante des Tropfens.

Es gilt also

$$\Delta F = \frac{4\pi r^3}{3v^2}(\mu_2 - \mu_1) + 4\pi\sigma r^2 + \frac{e^2}{2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a}\right). \tag{2}$$

Der letzte Term in (2) ist negativ. Sein Betrag wächst mit der Größe des Tropfens (zweite Phase). Das Vorhandensein einer elektrischen Ladung hat also zur Folge, daß die Größe ΔF abnimmt, während der Tropfen wächst. Im Falle $\mu_2 > \mu_1$ werden Tropfen beliebiger Abmessungen ohne elektrische Ladung verdampfen. Ist dagegen eine Ladung vorhanden, so kann sogar die Vergrößerung eines kleinen Tropfens zu einer Abnahme von ΔF führen. Er wird deshalb wachsen und eine Kondensation hervorrufen.

Das gilt um so mehr in schwach übersättigtem Dampf, wenn $\mu_2 < \mu_1$ ist. Diese Bedingung wird in der Nebelkammer hergestellt, um die Spuren schneller ionisierender Teilchen beobachten zu können: An den Ionen, die das hindurchfliegende Teilchen erzeugt, kondensiert sich der Dampf, so daß die Teilchenspur sichtbar wird.

Für die Beobachtung hochenergetischer Elementarteilchen eignet sich die Nebelkammer nicht, da das Bremsvermögen des Arbeitsstoffes (Dampf) zu klein ist. In diesem Fall benutzt man die sogenannte Blasenkammer (1952 konstruiert), die aus einem Behälter besteht, der eine überhitzte durchsichtige Flüssigkeit enthält. Ein ionisierendes Teilchen, das durch die Blasenkammer hindurchgeht, ruft in einer kleinen Umgebung der Teilchenspur ein starkes Sieden hervor und hinterläßt damit eine Kette von Dampfbläschen.

116. Im Falle von Elektrolyten, in denen die gelösten Stoffe ionisiert sind, führt die Adsorption der gelösten Substanzen in der Oberflächenschicht zu deren Aufladung. Ist e_i der Ladungsüberschuß in der Oberflächenschicht, der von der i-ten Ionensorte herrührt, und φ ihr elektrisches Potential, so hat die Änderung ihrer freien Energie bei Vergrößerung der Oberfläche Σ und der Größen e_i den Wert

$$\mathrm{d}F = \sigma\,\mathrm{d}\Sigma + \sum_i \varphi\,\mathrm{d}e_i = \sigma\,\mathrm{d}\Sigma + \varphi\,\mathrm{d}e$$

mit $e = \sum_i e_i$.

Daraus folgt analog zu (8.20)

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}\right)_\Sigma = -\left(\frac{\partial e}{\partial\Sigma}\right)_\varphi. \tag{1}$$

Diese Gleichung bestimmt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung je Oberflächeneinheit des Elektrolyten und seiner Oberflächenspannung.

Die Größe

$$q = \left(\frac{\partial e}{\partial \Sigma}\right)_{\varphi}$$

ist der von allen Ionen herrührende Ladungsüberschuß in der Oberflächenschicht je Flächeneinheit, d. h. die Ladung der Oberflächeneinheit. Aus Gl. (1) folgt

$$q = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\Sigma}. \tag{2}$$

Im Falle eines Elektrolyten muß die GIBBSsche Gleichung (8.22) für die Adsorption des Stoffes in der Oberflächenschicht durch die Gl. (2) ergänzt werden.

117. Es gilt

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}, \tag{1}$$

wobei V_2 und V_1 das Molvolumen des Dampfes bzw. der Flüssigkeit bedeuten. In größerer Entfernung vom kritischen Punkt ist $V_2 \gg V_1$. Nimmt man an, daß gesättigte Dämpfe der CLAPEYRONschen Zustandsgleichung genügen, so erhält man mit Hilfe von (1)

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda p}{R T^2}.$$

Daraus folgt

$$p = \mathrm{const} \cdot \mathrm{e}^{-\lambda/RT}.$$

118. Es ist

$$\lambda = T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}(V_2 - V_1),$$

wobei V_1 und V_2 das Molvolumen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bedeuten. Wendet man auf den Dampf die Gesetze des gasförmigen Zustandes an und berücksichtigt $V_2 \gg V_1$, so ergibt sich

$$\lambda = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\frac{RT^2}{p} = 4{,}35\,\frac{2 \cdot 387^2}{88{,}88}\ \mathrm{cal/Mol} = 14550\ \mathrm{cal/Mol}.$$

119. Die Bestimmung des Druckes, unter dem Wasser bei $T = (95 + 273)\ ^\circ\mathrm{K} = 368\ ^\circ\mathrm{K}$ siedet, läuft darauf hinaus, den Druck des gesättigten Dampfes zu berechnen. Es gilt

$$p = C\mathrm{e}^{-\lambda/RT}$$

(vgl. Aufgabe 113). Bei $T = 373\ ^\circ\mathrm{K}$ ist der Dampfdruck p_1 gleich 760 Torr; aus

$$p_1 = C\mathrm{e}^{-\lambda/RT}$$

folgt

$$C = p_1 \mathrm{e}^{\lambda/RT_1}$$

und

$$p = p_1 \exp\left\{-\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} = 760 \exp\left\{-\frac{539 \cdot 18}{2}\left(\frac{1}{368} - \frac{1}{373}\right)\right\} \text{Torr} =$$

$$= 636 \text{ Torr}.$$

120. Für einen Supraleiter, der sich im Feld H befindet, gilt

$$dZ_s = -S\,dT - M\,dH.$$

Unter Berücksichtigung von $M = -H/4\pi$ folgt durch Integration

$$z_s(H) = z_s(0) + \frac{1}{8\pi} H^2.$$

Längs der Kurve des kritischen Feldes, auf der sich n und s im Gleichgewicht befinden, sind die freien Enthalpien für beide Zustände gleich. Daher gilt

$$z_n = z_s = z_s(0) + \frac{1}{8\pi} H_{kr}^2,$$

$$z_n - z_s(0) = \frac{1}{8\pi} H_{kr}^2$$

und

$$s_n - s_s = -\frac{H_{kr}}{4\pi}\frac{dH_{kr}}{dT}, \tag{1}$$

wobei s_s bei fehlendem Feld zu nehmen ist.

Für die Differenz der spezifischen Wärmen ergibt sich

$$\Delta c = c_s - c_n = T\frac{d}{dT}(s_s - s_n) = \frac{TH_{kr}}{4\pi}\frac{d^2H_{kr}}{dT^2} + \frac{T}{4\pi}\left(\frac{dH_{kr}}{dT}\right)^2. \tag{2}$$

An der Stelle $T = T_{kr}$ verschwindet das kritische Feld H_{kr}, und aus (1) folgt daher $s_n = s_s$ und aus (2) die Rutgerssche Formel (9.12)

$$\Delta c = \frac{T_{kr}}{4\pi}\left(\frac{dH_{kr}}{dT}\right)^2.$$

Mit

$$H_{kr}(T) = H_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_{kr}}\right)^2\right]$$

wird aus (1)

$$s_n - s_s = \frac{H_0^2 T}{2\pi T_{kr}^2}\left[1 - \left(\frac{T}{T_{kr}}\right)\right]$$

und aus (2)

$$c_n - c_s = \frac{H_0^2 T}{2\pi T_{kr}^2}\left[1 - 3\left(\frac{T}{T_{kr}}\right)^2\right].$$

121. JUSTI und LAUE nahmen fälschlicherweise an, daß bei Phasenumwandlungen zweiter Art überhitzte bzw. unterkühlte Phasen existieren (was bei Phasenumwandlungen erster Art tatsächlich der Fall ist). Solche Zustände wurden jedoch nicht beobachtet. Aus diesem Grund existiert der rechte bzw. linke Zweig der Kurve Z_1 in Abb. 37*b* nicht.

122. Aus

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R(V - b)}{RT - \frac{2a}{V^3}(V - b)^2} \tag{1}$$

und

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{(V - b)^2}{RT - \frac{2a}{V^3}(V - b)^2}. \tag{2}$$

Setzt man in (1) und (2) die kritischen Größen $V_{kr} = 3b$ und $T_{kr} = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}$ ein, so ergibt sich

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p_{kr},\, T_{kr}} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{p_{kr},\, T_{kr}} \to \infty .$$

123. Da der Übergang von positivem T_1 zu negativem T_2 über die absolute Temperatur ∞ und nicht über 0 °K erfolgt, ist die Differenz $T_1 - T_2$ stets unendlich groß. Für solche Fragen ist die T-Skala also ungeeignet. Geht man zur T'-$(-1/T$-) Skala über, so wird die Differenz $T_2' - T_1'$ endlich.

124. Setzt man den Vektor $\mathfrak{J}$ aus (11.22) in den Ausdruck (11.18) für die Entropiestromdichte eines thermisch inhomogenen, stromdurchflossenen Leiters ein, so folgt

$$\mathfrak{S} = -\frac{\Pi}{T}\,\mathfrak{j} - \frac{\varkappa}{T}\,\mathrm{grad}\,T.$$

Dabei beschreibt der erste Term den Anteil des Entropiestroms, der durch die Bewegung von Ladungen (den elektrischen Strom), und der zweite Term den Anteil, der durch den Wärmefluß hervorgerufen wird. Mit $S_j = \Pi j/T$ oder $\Pi = TS_j/j$ erhält man auf Grund von (11.24) und (11.26)

$$\alpha = \frac{1}{j}\,S_j, \qquad \tau = \frac{T}{j}\,\frac{\partial S_j}{\partial T}.$$

In analoger Weise ergibt sich

$$\varkappa = \frac{T}{|\mathrm{grad}\,T|}\,S\ \mathrm{grad}\ T.$$

Wie man sieht, sind die thermoelektrischen Erscheinungen mit einer Übertragung von Entropie verbunden, woraus sich ihre sogenannte „Umkehrbarkeit" erklärt (s. die Diskussion über das Vorzeichen der THOMSONschen Wärme in Abschn. 11.2.).

125. Aus Gl. (11.19) ergeben sich die thermodynamischen Kräfte zu:

a) Wärmeleitung:

$$K = -\frac{1}{T}\,\mathrm{grad}\ T.$$

b) elektrische Leitung:

$$K = E = -\ \mathrm{grad}\ \varphi.$$

c) Diffusion:

$$K = -T\,\mathrm{grad}\,\frac{\mu}{T}.$$

Literatur

[1] Engels, F.: Dialektik der Natur. Berlin 1955, S. 269.
[2] Carnot, S.: Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance (Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und über Maschinen, die diese Kraft entwickeln können). Paris 1824.
[3] Engels, F.: Dialektik der Natur. Berlin 1955, S. 267.
[4] Engels, F.: Dialektik der Natur. Berlin 1955, S. 25.
[5] Engels, F.: Anti-Dühring. Berlin 1954, S. 13.
[6] Мартыновский, В. С.: Тепловые насосы (W. S. Martynowski: Wärmepumpen). Moskau 1953.
[7] Jeans, J.: The Universe around us. Cambridge 1929 (Dtsch. Übers.: Sterne, Welten und Atome. Stuttgart-Berlin 1931).
[8] Vopr. Filos. (1961) 115 (Dtsch. Übers.: A. S. Eddington: Das Weltbild der Physik und ein Versuch seiner physikalischen Deutung. Braunschweig 1939, S. 87ff.).
[9] Engels, F.: Dialektik der Natur. Berlin 1955, S. 304.
[10] Engels, F.: Dialektik der Natur. Berlin 1955, S. 25.
[11] Engels, F.: Dialektik der Natur. Berlin 1955, S. 28.
[12] Boltzmann, L.: Vorlesungen über Gastheorie, II. Teil. Leipzig 1898, S. 257.
[13] Plotkin, I. R.: Über die Entropiezunahme im unendlichen Universum. J. eksp. teor. Fiz. **20** (1950) 1051 (russ.).
[14] Млодзеевский, А. Б.: Геометрическая термодинамика (A. B. Mlodsejewski: Geometrische Thermodynamik). Moskau 1956.
[15] Gibbs, J. W.: Thermodynamische Studien. Leipzig 1892.
[16] Tschenijow, R. A.: Usp. fiz. Nauk **61** (1957) 303 (russ.).
[17] Kurti, N., N. H. Robinson et al.: Nature **178** (1956) 450.
[18] Кричевский, И. П.: Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях (Kritschewski, I. R.: Phasengleichgewichte in Lösungen bei hohen Drücken). Moskau 1946.
[19] Sementschenko, W. K.: J. fiz. Chim. **33** (1959) 1440 (russ.).
[20] Kostrjukow, W. N., und P. G. Strelkow: Schmelzen, Vorschmelzen und scheinbarer Phasenübergang. J. fiz. Chim. **28** (1954) 1825 (russ.).
[21] Urbach, W. J.: Über die Rolle der Verunreinigungen bei Vorschmelzerscheinungen. J. fiz. Chim. **31** (1957) 2147 (russ.).
[22] Budnewitsch, S. S., und B. W. Derjagin: J. techn. Fiz. **22** (1952) 1967 (russ.).
[23] Urbach, W. J.: J. fiz. Chim. **30** (1956) 217 (russ.).
[24] Schmatow, W. T.: Fiz. Met. Metalloved. **11** (1961) 2, 170 (russ.).
[25] Леонтович, М. А.: Введение в термодинамику. Москва — Ленинград 1952 (Dtsch. Übers.: M. A. Leontowitsch: Einführung in die Thermodynamik. Berlin 1953).
[26] Tschubukowa, I. L.: Vestn. Mosk. Univ. (1957) 6, 117 (russ.).
[27] Purcell, E. M., und R. V. Pound Phys. Rev. **81** (1951) 279.
[28] Abraham, A., und W. Proctor: Phys. Rev. **109** (1958) 1441.
[29] Bassow, N. G., O. N. Krochin und J. M. Popow: Usp. fiz. Nauk **57** (1955) 485 (russ.).
[30] Bassow, N. G., O. N. Krochin und J. M. Popow: Usp. fiz. Nauk **75** (1961) 3 (russ.).
[31] Fain, W. M.: Usp. fiz. Nauk **64** (1958) 273 (russ.).

Sachverzeichnis

H. J. J. BRADDICK

Die Physik des experimentellen Arbeitens

Hochschulbücher für Physik, Band 33

Übersetzung aus dem Englischen

1959, 384 Seiten, 148 Abbildungen, L 6 N, Kunstleder 28,— DM

Die Vorlesungen über die Physik des experimentellen Arbeitens haben in den Universitäten ihren festen Platz erworben. Je mehr sich die Kenntnis von physikalischen Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten erweitert, desto vielfältiger werden die Versuchsverfahren, und es ergeben sich beim Beginn eigener Untersuchungen große Schwierigkeiten bei der Planung der Experimente. Die Absicht des Verfassers ist, diese durch die Erläuterung der Grundprinzipien der Versuchstechnik und des Experimentierens zu verringern.

Es werden behandelt: Fehler und Weiterbehandlung von Versuchsergebnissen — Mechanischer Aufbau — Konstruktionswerkstoffe — Vakuumtechnikgeräte — Optik und Photographie — Natürliche Grenzen der Messungen — Einige Arbeitsverfahren der Kernphysik.

Aus Rezensionen:

„... Es kann gesagt werden, daß das vorliegende Buch dem Studierenden eine wertvolle Hilfe sein kann. Für den Praktiker ist es mit vielen Tabellen und Skizzen ein Nachschlagewerk ...“ aus Atompraxis, Heft 9/1960

„... Dem Verfasser kam es offenbar darauf an, über die Grundlagen der physikalischen Experimentiertechnik zu unterrichten, und es kann kein Zweifel bestehen, daß ihm dies in ausgezeichneter Weise gelungen ist ...“ aus Kolloid-Zeitschrift, Heft 1/1960

„... Das Buch wird allen von großem Nutzen sein, die Versuche zu planen und Apparate zu entwerfen haben ...“ aus Literaturanzeiger, Heft 5/1959

Bestellungen an den Buchhandel erbeten

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN · BERLIN W 8